

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jack DANAN

**ETUDE PAR CALORIMETRIE DES PROPRIETES
ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES
DE QUELQUES COMPOSES D'ACTINIDES**

Soutenue le 1er juillet 1972, devant la Commission d'Examen

MM. JANOT

Président

**CHAMPIER
DEVIOT**

Examineurs

**LALLEMENT
de NOVION**

Invités



Ce travail a été effectué sous la direction de MM. les Professeurs JANOT et CHAMPIER, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mes travaux. J'ai en outre bénéficié de la collaboration précieuse de M. de NOVION, qui m'a guidé efficacement dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Je remercie également M. DEVIOT de m'avoir fait l'honneur de participer au Jury.

J'ai bénéficié d'une bourse de thèse du Commissariat à l'Energie Atomique ; j'en remercie par conséquent M. LALLEMENT, ainsi que MM. MARIN et QUERE, qui m'ont permis ensuite de terminer mes expériences dans de bonnes conditions.

Je n'oublie pas ce que je dois à M. CONTE, qui m'a initié aux techniques des basses températures ; mais je dois également beaucoup à M. WEDGWOOD, de Harwell (G.B.), qui m'a aimablement communiqué le résultat de ses expériences de diffraction de neutrons.

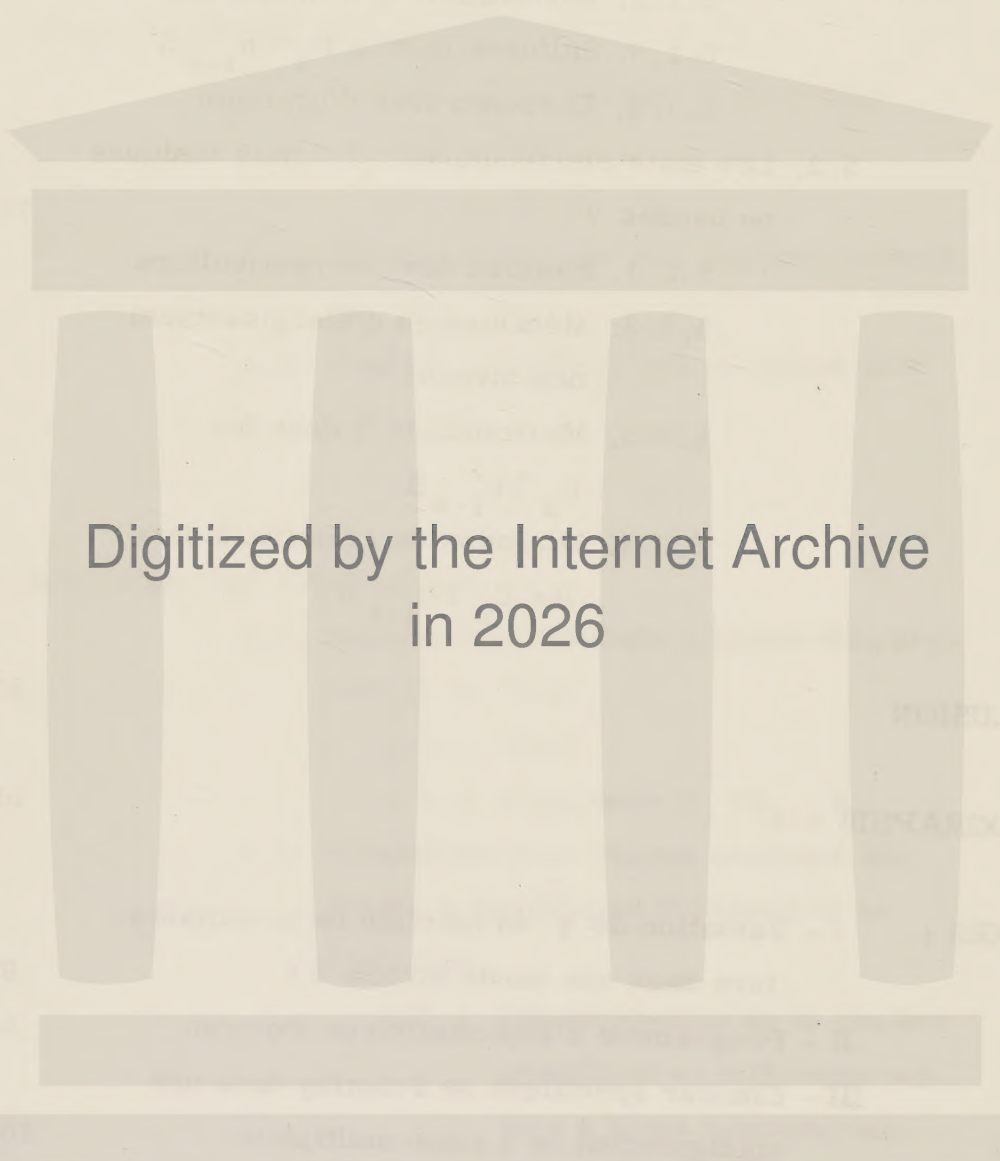
Je suis également reconnaissant à MM. GUERIN, GATESOUBE et CASTAING d'avoir bien voulu effectuer pour moi des mesures d'aimantation, de susceptibilité et de chaleur spécifique. Je tiens enfin à remercier Mme et M. LORENZELLI, ainsi que M. MARCON, qui m'ont préparé de nombreux échantillons. Je citerai particulièrement MM. BLOT, DURAL, AMICE et FRANCOIS, sans qui ce travail n'aurait été que partiellement réalisé.

ETUDE PAR CALORIMETRIE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DE QUELQUES COMPOSES D'ACTINIDES

	Pages
1. INTRODUCTION	1
1.1. Généralités	1
1.2. Le modèle d'électrons 5 f itinérants	3
1.3. Le modèle d'électrons 5 f localisés	4
1.4. Conséquence : importance des mesures de chaleur spécifique	5
1.4.1. Chaleur spécifique à basse température ($T < 10$ K)	
1.4.2. Chaleur spécifique de tran- sition magnétique	
1.4.3. Chaleur spécifique de Schottky	
1.4.4. Chaleur spécifique électroni- que en fonction de la tempé- rature	
2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE	11
2.1. Préparation et analyse des échantillons	11
2.2. Appareillage et méthode de mesure	13
2.2.1. Description globale	

2.2.2. Méthode de mesure	
2.3. Etalonnages	17
2.3.1. Les thermomètres	
2.3.2. Le porte-échantillon	
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	21
3.1. Chaleur spécifique de Th N et Th C	21
3.1.1. Th N	
3.1.2. Th C	
3.2. Chaleur spécifique des sulfures mixtes	26
$U_x Th_{1-x} S$	
3.3. Chaleur spécifique des carbonitrures	
$UC_{1-x} N_x$	30
4. ANALYSE DES RESULTATS	34
4.1. Analyse des résultats à basse température (T < 10 K)	34
4.1.1. Th C	
4.1.2. Composés $U_x Th_{1-x} S$	
4.2. Estimation pour chaque composé des chaleurs spécifiques de réseau et de dilatation	47
4.2.1. Décomposition de la chaleur spécifique en différents termes à haute température (10 - 300 K)	
4.2.2. Composés Th N, Th C et Th S	
4.2.3. Composés UN et UC	
4.2.4. Sulfures mixtes $U_x Th_{1-x} S$	
4.2.5. Carbonitrures d'uranium	
$UC_{1-x} N_x$	

5. INTERPRETATION DES RESULTATS	57
5.1. Chaleur spécifique électronique et ma- gnétique de chacun des composés	57
5.1.1. Monocarbure d'uranium UC	
5.1.2. Mononitrure d'uranium UN	
5.1.3. Monosulfure d'uranium US	
5.1.4. Sulfures mixtes $U_x Th_{1-x} S$	
5.1.5. Carbonitrures d'uranium	
5.2. Les états électroniques 5 f : états ioniques ou bandes ?	76
5.2.1. Examen des cas particuliers	
5.2.2. Mécanismes d'élargissement des niveaux	
5.2.3. Maximum de γ dans les $U_x Th_{1-x} S$	
5.2.4. Minimum de résistivité dans les $U_x Th_{1-x} S$	
CONCLUSION	81
BIBLIOGRAPHIE	85
ANNEXES :	
I - Variation de γ en fonction de la tempéra- ture dans une bande étroite 5 f	95
II - Programme d'exploitation en Fortran	99
III - Chaleur spécifique de Schottky dans une configuration de 4 sous-multiplets	103
IV - Calcul du moment magnétique de US dans un modèle de configuration localisée 5 f ²	107
V - Chaleur spécifique d'un composé radioactif : Pu ₂ C ₃	113



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0019

1. INTRODUCTION

1.1. Généralités.

La thèse que nous présentons concerne l'étude de la chaleur spécifique des carbures, nitrures et sulfures d'actinides, qui sont des composés de conductivité métallique et de structure cristalline cubique (le plus souvent de type NaCl).

Les recherches sur ces composés, entreprises depuis une dizaine d'années, ont été d'abord suscitées par leur importance en tant que combustibles pour réacteurs nucléaires. En effet, à leurs propriétés de composés hautement réfractaires s'ajoutent des caractéristiques intéressantes, nettement supérieures à celles des combustibles actuellement utilisés dans les réacteurs à neutrons rapides (oxydes mixtes d'uranium et de plutonium) : densité d'atomes fissiles supérieure, meilleure conductivité thermique, meilleure tenue de la stœchiométrie dans les conditions d'utilisation.

Il est alors apparu [1] [2] [3] [4] [5] que beaucoup de ces composés présentaient des propriétés électroniques tout-à-fait remarquables, dues sans doute au remplissage simultané des couches électroniques 5 f, 6 d et 7 s, et au très fort couplage spin-orbite dans

les atomes d'actinides. On observe en particulier de très fortes chaleurs spécifiques électroniques et des moments magnétiques localisés très différents de ceux des ions libres.

Pour les éléments qui suivent le plutonium dans la classification périodique, on sait que les propriétés des atomes d'actinides sont comparables à celles des atomes de terres rares correspondantes, car l'énergie de liaison des états 5 f est alors inférieure à celle des états 6 d, et les propriétés magnétiques peuvent être décrites dans un modèle d'électrons 5 f localisés.

Toutefois, dans la première partie de la série, les états 5 f se stabilisent moins vite par rapport aux états 6 d, 7 s, que les états 4 f par rapport aux états 5 d, 6 s [1]. Autrement dit, les orbitales 5 f sont moins resserrées sur les noyaux que les orbitales 4 f. Dans le cas des métaux purs et des composés métalliques d'actinides, on peut donc s'attendre à un comportement complexe, ne pouvant être décrit correctement ni par un modèle d'électrons itinérants - ou de bandes - , ni par un modèle d'électrons localisés - comme pour les ions de terres rares.

Pour perfectionner cette analyse, il est donc naturel d'étudier les composés homologues de thorium (carbure ThC, nitrure ThN, sulfure ThS) ; en effet, ces composés sont caractérisés par l'absence d'états 5 f [6], habituellement responsables des moments magnétiques localisés, et des fortes chaleurs spécifiques électroniques [2] [7]. Par ailleurs, l'étude de composés mixtes de type $U_x Th_{1-x} S$ ou $UC_{1-x} N_x$ doit donner d'autres informations sur les propriétés magnétiques et électroniques de US - qui est ferromagnétique en-dessous de 180 K, de UN - qui est antiferromagnétique en-dessous de 52 K, et de UC qui est paramagnétique à toute température.

1.2. Le modèle d' électrons 5 f itinérants.

Dans cette hypothèse, les électrons 5 f participent à la liaison sous forme de bandes 5 f plus ou moins hybridées aux états d-s -p ; on peut aussi avoir des états liés virtuels 5 f au niveau de Fermi, comme cela a été proposé pour le métal Pu_α [1].

Vraisemblablement, ce modèle de bandes hybridées doit s'appliquer dans le cas de métaux purs d'actinides, caractérisés par de basses températures de fusion, des susceptibilités magnétiques indépendantes de la température et de fortes chaleurs spécifiques électroniques. Cette dernière propriété se rencontre encore dans de nombreux composés d'actinides avec des métalloïdes (UN, UC) ; mais ils présentent en plus d'autres propriétés qui tendent, dans certains cas, à appuyer l'hypothèse d'électrons 5 f itinérants : décroissance de la résistivité quand la température augmente*, augmentation de la masse effective d'électrons de conduction 6 d - 5 f par couplage avec les fluctuations de spin ...

Le modèle de bandes néglige les effets de corrélation et d'échange. Mais, en supposant que ces effets soient caractérisés par une énergie $\bar{U}$, et en désignant par Δ la largeur de bande 5 f :

- si $\bar{U} \ll \Delta$, on a bien une bande
- si $\bar{U} \gg \Delta$, les électrons 5 f se trouvent en nombre entier sur des niveaux bien individualisés.

Donc, si l'hybridation 5 f - 6 d ou 5 f - 2 p ou 5 f - 3 p est négligeable, et compte tenu du couplage spin-orbite qui sépare les niveaux $J = 3/2$ et $J = 5/2$ d'environ 0,5 eV et du champ cristallin, la bande 5 f est élargie à environ $\Delta = 2$ eV.

* Il ne s'agit pas d'un comportement de type semiconducteur.

Dans le cadre du modèle de bandes, on peut expliquer qualitativement la présence ou l'absence de magnétisme : si l'on suppose que les effets d'échange sont prédominants, l'apparition de moments magnétiques localisés est liée à la condition de Stoner :

$$4 \overline{S_z^2} \cdot \overline{U_e} \cdot g(E_F) \simeq 1$$

- ($\overline{S_z^2}$: valeur quadratique moyenne du moment de spin
- (
- ($g(E_F)$: densité d'états au niveau de Fermi
- (
- ($\overline{U_e}$ augmente avec le caractère ionique du composé,
- (par exemple quand on passe de U métal à UC,
- (puis UN ; c'est une énergie qui caractérise les
- (effets d'échange.

1.3. Le modèle d' électrons 5 f localisés.

Dans le modèle de de Gennes [8] par exemple, les électrons f restent liés à l'atome de terre rare, ne participent presque pas à la liaison, et sont responsables de moments magnétiques localisés.

Dans le cas des composés d'actinides, on peut noter en faveur de cette hypothèse :

- la diminution des interactions f-f entre deux atomes de métal lorsqu'ils sont séparés par un atome de métalloïde,
- des températures de fusion voisines et une analogie de structure cristalline entre les carbures, nitrures et sulfures d'uranium et de thorium, d'une part, et les composés homologues de métaux de transition (colonnes III et IV), d'autre part, ce qui laisse penser que le métal fournit environ 4 électrons aux bandes de liaison s-p-d.
- enfin, l'ordre magnétique à 0°K, et le paramagnétisme de Curie-

Weiss, qui sont caractéristiques des états 5 f, et non des états 6 d [2], comme le montre en particulier la dépendance angulaire du facteur de structure magnétique de UN, en diffraction de neutrons [9].

Dans le cadre de ce modèle, Bethe [10] a étudié la décomposition du niveau fondamental de la couche f en sous-multiplets, sous l'action du champ électrique créé par les atomes de métalloyde disposés selon une symétrie donnée autour de l'atome de métal : c'est le champ cristallin. Dès lors, le moment paramagnétique sera déterminé par la nature du multiplet fondamental obtenu par la méthode de Bethe : en première approximation, on peut appliquer la décomposition des niveaux calculée pour la couche 4 f des terres rares, avec un champ de symétrie cubique [11]. Mais, dans l'état ordonné, le phénomène se complique par l'effet de forces d'échange [12].

Par ailleurs, l'apparition de propriétés magnétiques est liée :

- au couplage indirect par l'intermédiaire des électrons de conduction, qui fait intervenir un champ d'échange de type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida [13]. Pour l'ion libre, le moment angulaire total J est un "bon nombre quantique", et le niveau fondamental est connu par la règle de Hund,
- au couplage par superéchange, c'est-à-dire par l'intermédiaire du métalloyde.

1.4. Conséquence : importance des mesures de chaleur spécifique.

Si l'on considère, par exemple, le cas du nitrure d'uranium UN : son moment magnétique ordonné est très inférieur à celui de l'ion libre uranium, et l'entropie de désordre magnétique est très

faible. Ces propriétés peuvent s'expliquer si le magnétisme de UN relève de la présence de bandes étroites 5 f au niveau de Fermi (ce que confirme la grande chaleur spécifique électronique) ; mais elles peuvent aussi être décrites dans un modèle de configuration "localisée" 5 f² soumise à un champ cristallin qui apporte à l'hamiltonien du système un terme d'énergie potentielle de l'ordre de 0,1 eV [3].

L'étude entreprise ici doit permettre de vérifier si un modèle amélioré d'électrons localisés suffit à rendre compte des résultats expérimentaux; les mesures de chaleur spécifique conduisent à préciser les paramètres de la transition magnétique, lorsqu'elle existe : entropie et enthalpie, température de Curie ou de Néel, ...

1.4.1. Chaleurs spécifiques à basse température (T < 10 K).

Elles peuvent mettre en évidence :

α) un terme électronique $C_e = \gamma T$, dû à l'agitation thermique des électrons de conduction, dans l'hypothèse de Sommerfeld d'électrons indépendants,

$$\gamma = \mathcal{N} \frac{\pi^2}{3} \cdot N(E_F(0)) \cdot k_B^2$$

{ k_B : constante de Boltzmann
 { $\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro

La détermination de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F(0))$ renseigne sur la structure de bande, et sur la masse effective m^* des électrons :

$$N(E_F(0)) = \frac{3 Z n m^{*}}{\hbar^2 (3 \pi^2 n)^{2/3}}$$

{ n : nombre d'atomes par unité de volume
 { Z : nombre d'électrons de conduction par atome

Notons que γ peut comprendre un terme de niveau lié virtuel [14]. De plus on peut assister à un renforcement de γ associé à une modification de la masse effective des électrons de conduction ; deux phénomènes en sont à l'origine : une interaction électrons-phonons [15], et, dans les alliages "presque magnétiques", des effets de fluctuations de spin [16].

β) un terme de réseau associé aux phonons de fréquences acoustiques (modèle de Debye), $C_r = \alpha T^3$,

avec :

$$\alpha \simeq \frac{12 \pi^4 \mathcal{N} k_B}{5 \theta_D^3}$$

- ($\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro,
- (
- (θ_D : température de Debye

γ) des contributions magnétiques, qui sont de plusieurs types :

- un terme d'onde de spin pour les corps ferromagnétiques :

$$C_{fm} = b T^{3/2}$$

- un terme d'onde de spin pour les corps antiferromagnétiques :

$$C_{am} = b' T^3 e^{-\Delta/T}$$

(Δ : énergie d'anisotropie)

- dans le cas de certains alliages, un terme de désordre magnétique de la forme $\gamma' T$ a été envisagé [17] ;

- un terme constant A, dû à l'interaction entre de petits amas indépendants d'atomes magnétiques (lorsque ces amas existent) et le champ magnétique d'anisotropie [17] : cf. paragraphe 4.1.2.2..

On devine que la séparation des différents termes sera peu aisée, d'autant que ces lois de variation en fonction de la température s'appliquent de façon médiocre au-dessus de 10 K.

1.4.2. Chaleur spécifique de transition magnétique.

L'entropie de transformation ordre-désordre magnétique est associée à une chaleur spécifique $C_M(T)$, qui présente en général un pic à la température de transition. Pour les ions de terres rares présentant un seul niveau d'énergie, de dégénérescence $(2J + 1)$, on a pu vérifier la valeur de l'entropie totale de transformation :

$$S_M = \int_0^{\infty} \frac{C_M(T)}{T} dT = R \log (2J + 1)$$

1.4.3. Chaleur spécifique de Schottky.

Par ailleurs, une analyse fine de la chaleur spécifique de US, UC, et UN était nécessaire pour vérifier les thèses formulées quant à la configuration des multiplets et aux distances entre niveaux dans l'hypothèse 1.3 ; aussi, Grunzweig-Genossar [3] a montré que, pour tous ces composés, sous l'action d'un champ cristallin octaédrique, l'éventualité la plus probable était la configuration $5f^2$, admettant $J = 4$ comme multiplet fondamental, avec, dans l'ordre des énergies croissantes, un singulet Γ_1 , un triplet Γ_4 , un doublet Γ_3 et un triplet Γ_5 . Dès lors, il était intéressant de vérifier si, dans le cas d'un "gap" ΔE entre Γ_1 et Γ_4 (avec $100 \text{ K} < \Delta E < 1000 \text{ K}$), on observait ou non une anomalie de chaleur spécifique de Schottky : on sait que cette anomalie résulte des changements de population entre

des niveaux relativement voisins quand la température augmente, et qui affectent directement l'entropie du système (voir annexe III).

Or on peut atteindre ce supplément de chaleur spécifique en étudiant un composé ayant des propriétés physiques très voisines, mais pas de propriétés magnétiques : c'est le cas des composés de thorium associés au même métallope.

D'autre part, si, comme dans US, on soupçonne [3] qu'une anomalie de Schottky doive apparaître dans l'état désordonné, il sera intéressant d'étudier des composés $U_x Th_{1-x} S$, de sorte que, en abaissant la température de Curie quand x diminue, on devrait découvrir entièrement l'anomalie de Schottky, masquée dans US par le pic magnétique. C'est ce qui justifie aussi l'étude des composés mixtes $U C_{1-x} N_x$.

1.4.4. Chaleur spécifique électronique en fonction de la température.

Dans tous les composés magnétiques, nous avons isolé la contribution électronique et la contribution magnétique (ou de Schottky) du reste de la chaleur spécifique (paragraphe 4.3), sans les dissocier l'une de l'autre. En effet, dans ces deux termes, la contribution majeure est celle des électrons 5f, responsables simultanément des propriétés électroniques et des propriétés magnétiques.

Néanmoins, en supposant qu'il existe réellement un terme d' "excitations collectives" , $C_M(T)$, et un terme d' "excitations individuelles", $T\gamma(T)$, nous avons tenté de calculer séparément $C_M(T)$ et d'en déduire $\gamma(T)$. On doit s'attendre à une diminution sensible de ce coefficient γ à haute température, ne serait-ce que par atténuation de l'interaction électrons-phonons, mais aussi, dans un modèle de bandes, par variation de la densité d'états au niveau de

Fermi E_F , et étalement de la distribution de Fermi-Dirac autour de E_F , dans une bande 5 f (voir annexe I).

Après une description détaillée des techniques expérimentales concernant les mesures de chaleurs spécifiques, on examinera une série de résultats relatifs à des composés de thorium, à des sulfures mixtes d'uranium et de thorium, et à des carbonitrures d'uranium. De l'analyse de ces résultats et en particulier de la comparaison entre composés de thorium et composés homologues d'uranium, on doit tirer des informations nouvelles sur leurs propriétés électro-niques et magnétiques.

2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

2.1. Préparation et analyse des échantillons.

Les métaux de départ sont très purs : le thorium, préparé par Metal Hydrides Inc., suivant le procédé Van Arkel, contient moins de 200 ppm d'impuretés totales ; l'uranium en contient environ 250 ppm.

Dans les composés préparés dans nos laboratoires, on peut doser l'azote, l'oxygène et le carbone ; l'analyse micrographique et le diagramme de rayons X au goniomètre fournissent des renseignements sur la présence de phases d'impuretés, par exemple ThO_2 dans ThC, etc... Mais il peut y avoir de plus contamination en

métal dans la phase de broyage et de compactage, et une contamination en carbone par l'huile des pompes à diffusion.

On trouve dans la littérature de nombreuses descriptions pour la préparation des carbures [18], nitrures [19], carbonitrures [19], et sulfures d'actinides [20] [21].

- Carbures ThC et Pu_2C_3 : après hydruration du métal, on chauffe à 1 400 °C un mélange en proportions convenables de graphite et d'hydrure à l'état de poudres ; un second traitement - broyage, compactage, chauffage à 1 500 °C - donne à l'échantillon une meilleure homogénéité. En fait, les échantillons obtenus sous forme de cylindres frittés n'ont qu'une densité égale à 80 % de la densité théorique.

- Nitrure de thorium ThN : à 900 °C, un courant d'azote transforme l'hydrure de thorium ThH_4 en nitrure Th_3N_4 , qui se dissocie à 1 200 °C pour donner ThN , ce dernier pouvant être fritté sous vide à 1 600 °C. La porosité est ici de l'ordre de 15 %.

- Sulfures mixtes $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{S}$ [$0 \leq x \leq 1$] : on fabrique au préalable le bisulfure par action directe du métal sur le soufre, dans une ampoule de silice scellée sous vide et portée à 700 °C. Ensuite, à 1 700 °C, on réduit le bisulfure en phase solide par un mélange d'uranium et de thorium en proportions convenables, sous forme d'hydrures ; enfin, un second traitement - compactage et recuit vers 1 800 °C - doit assurer une meilleure densité ; en fait, la porosité est encore de 20 %.

- Carbonitrures d'uranium $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ [$x = 0,60$ et $0,80$] : un mélange d'hydrure d'uranium UH_3 , en poudre, de nitrure UN , et de graphite en proportions convenables est porté à 1 500 °C sous vide. Pendant le second traitement, la température est maintenue à 1 600 °C. La porosité est de l'ordre de 20 %, et la taille des grains d'environ 10 μ [2].

2.2. Appareillage et méthode de mesure.

2.2.1. Description globale.

Nous avons mis au point (fig. 1 et 2) un dispositif de calorimétrie adiabatique de type classique [22] [23] [24], permettant l'étude des chaleurs spécifiques entre 1,5 et 300 K. Les caractéristiques de chaque élément du montage, et les performances de chaque appareil ont été calculées et optimisées [25], de façon que l'ensemble fonctionne avec une précision fixée à l'avance (1 à 2 % selon la température).

La fig. 3 montre le cryostat pouvant contenir de l'hélium à 1,2 K par pompage au-dessus du bain : le calorimètre (1), en cuivre doré, est immergé dans le liquide cryogénique (hélium ou azote) ; le tube (2) permet de faire le vide ($2 \text{ à } 9 \times 10^{-7}$ torr) dans ce calorimètre, dont l'étanchéité est assurée par un joint d'indium ; d'autre part, une bobine supraconductrice (4), soutenue par trois tiges (3), permet d'exercer un champ magnétique sur l'échantillon (13).

La mise en température de l'échantillon s'effectue de la façon suivante : tout d'abord, le refroidissement de l'écran est assuré par une liaison thermique avec le liquide cryogénique : du gaz à basse pression est conduit vers la bride (5) du calorimètre par le tube (6), puis vers la masse thermique (7) de l'écran (8) par l'intermédiaire de deux tubes en acier inox (9) ; ensuite, un contact thermique est réalisé entre l'écran et l'échantillon, commandé mécaniquement (10) de l'extérieur, grâce à une tige mince en acier inoxydable (11) et un dispositif de type "pince à sucre", qu'on peut voir en détail sur la figure 4 :

L'échantillon (H) est enfermé et serré dans une capsule d'aluminium (C), soutenue par trois fils de nylon : la pièce supérieure (fig. 4) est inamovible ; elle contient en particulier la résistance de chauffage (fil de constantan émaillé, de diamètre 0,05 mm et de résistance 500 Ω) et les deux thermomètres (G), fixés à l'aide de vernis 7 031 General Electric. Quant à la pièce inférieure du porte-échantillon, le diamètre intérieur est ajusté au diamètre de chaque échantillon, qui est constitué d'une ou de deux "pastilles" cylindriques (H) ; cette pièce est vissée à fond dans la pièce supérieure.

On peut voir également en détail sur la figure 4 le circuit d'échange (E) avec les deux cavités toriques creusées, l'une à l'intérieur de la bride du calorimètre, et l'autre à l'intérieur de la masse thermique de l'écran.

Dans ces conditions, et en supposant un gradient de température constant entre le calorimètre et le haut du cryostat, nous avons pu estimer (fig. 5) la chaleur transmise par unité de temps au liquide cryogénique [25] ; pratiquement, le cryostat, d'une capacité utile de 12 l, possède une autonomie de fonctionnement de 13 heures.

D'autre part, en supposant que la température de l'échantillon et celle de l'écran ne diffèrent que de $\Delta T = 1$ K, ou 0,1 K, ou 0,01 K, nous avons évalué la puissance calorifique échangée (fig. 6) ; dès lors, en nous imposant de ne pas dépasser 0,01 K en régime permanent, nous avons dû choisir en conséquence les éléments du système de régulation (fig. 7).

2.2.2. Méthode de mesure.

Rappelons que, dans la méthode adiabatique, l'écran cylindrique (fig. 4, B), qui entoure le porte-échantillon (C), est maintenu en permanence à la même température que celui-ci par un dispositif de régulation approprié, de façon à minimiser les échanges de

chaleur : un thermocouple différentiel (fig. 7), placé entre l'écran et le porte-échantillon, transmet une ddp qui, multipliée par 10 000 ou 20 000 par un amplificateur de courant continu, est envoyée à un ensemble enregistreur et régulateur. Cet ensemble mesure l'écart par rapport à un "point de consigne" fixé à l'avance, et un amplificateur de puissance transforme le signal du régulateur en un courant de chauffage de l'écran (résistance de constantan de 4 500 Ω). Pour cela, nous avons choisi :

- le thermocouple or (3 % fer) - chromel qui, possédant de loin le pouvoir thermoélectrique le plus élevé à basse température, peut déceler convenablement ce Δt ;
- l'amplificateur à courant continu qui, à son tour, peut déceler des tensions continues de l'ordre de 100 nV (Tinsley, type 6 036).

La méthode de chauffage continu a dû être adaptée aux difficultés des hautes températures, pour tenir compte des longues périodes transitoires où la température n'est pas uniforme à l'intérieur de l'échantillon.

a) A intervalles réguliers - typiquement $\Delta t = 1$ mn -, une horloge de haute précision déclenche l'enregistrement de la température T, ou, ce qui revient au même, de la tension instantanée aux bornes du thermomètre, alimenté par un courant stabilisé (fig. 8) : les données du voltmètre numérique sont transmises à une perforatrice de cartes, et on en déduit une pente moyenne $p_I = \left(\frac{dT}{dt} \right)_I$, caractéristique de la phase I (fig. 9), mais ajustable selon le choix du "point de consigne" de la régulation.

(3) Pendant que s'établit le chauffage à courant constant de l'échantillon - le circuit est représenté sur la figure 10 -, le système de régulation reste assujetti au même "point de consigne".

Grâce à son action proportionnelle, dérivée et intégrale, il fournit à chaque instant à l'écran une puissance de chauffage suffisante pour conserver, si petit soit-il, le même écart de température avec l'échantillon que dans la première phase. Si cette puissance vient à être trop élevée, l'écart de température s'inverse : de l'autre côté du "point de consigne", le chauffage est fortement réduit, et la chaleur excédentaire est évacuée par le circuit d'échange (fig. 4).

Dès qu'on a mesuré le courant I_c et la tension V_c de chauffage, ainsi que le courant I_s qui passe dans la sonde thermométrique, l'évolution de la température en régime permanent peut être enregistrée : à chaque température T_i correspond une pente

$$p_i = \left(\frac{dT}{dt} \right)_i = \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$

Y) Après une seconde mesure des paramètres précédents, le courant de chauffage est progressivement coupé, de façon que la régulation maintienne une succession continue d'états d'équilibre. Au bout d'un temps plus ou moins long, qui peut atteindre 5 mn à 300 K, nous mesurons la pente moyenne $p_{III} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{III}$, caractéristique de la phase III (fig. 9).

En supposant que la dérivée $\left(\frac{dT}{dt} \right)$, en l'absence de chauffage, n'est fonction que de la température, du "point de consigne" de la régulation, et de l'inertie thermique de l'échantillon étudié, nous faisons entre p_i et p_{III} une interpolation linéaire en fonction de la température : à chaque température T_i enregistrée dans la deuxième phase correspond une correction de pente $\psi(T_i)$; la capacité calorifique de l'ensemble, à la température T_i , est alors :

$$\sum [MC(T_i)] = \frac{V_c I_c}{p_i - \psi(T_i)}$$

On trouvera en annexe un programme en Fortran permettant le calcul sur ordinateur.

2.3. Etalonnages.

2.3.1. Les thermomètres.

Le thermomètre à résistance de germanium, fourni par les laboratoires de la CGE à Marcoussis, est étalonné de 1,5 K à 100 K au moyen d'un thermomètre à gaz. Un dopage convenable minimise les variations de courbure de la caractéristique $R = f(T)$. Toutefois, nous avons dû lisser cette courbe, donnée par points, en rendant monotones les dérivées $f'(T)$ et $f''(T)$. La température est alors déterminée par interpolation linéaire entre deux points très voisins de la table (environ 450 points). Ce thermomètre est pratiquement utilisé entre 1,5 et 60 K.

Le thermomètre à résistance de platine a été également étalonné de 20 à 300 K par le fournisseur (Centre d'Etudes Cryogéniques de l'Air Liquide, à Sassenage), mais avec une précision insuffisante. Nous avons donc mesuré sa résistance :

- à 273,16 K, à l'aide d'une cellule à point triple,
- à 243,1 K (fréon 12)
- à 90,18 K (oxygène liquide)
- à 77,35 K (azote liquide)
- à 20,35 K (hydrogène liquide).

La fonction $R(T)$ a été mise sous la forme d'une somme de polynômes de Legendre. Ce thermomètre est utilisé à partir de 60 K, dès que sa sensibilité $\frac{dR}{R} / \frac{dT}{T}$ dépasse celle de l'autre thermomètre (voir figure 11).

2.3.2. Le porte-échantillon.

Dans un premier temps, pour tester l'appareillage, nous avons mesuré la chaleur spécifique de barreaux de cuivre, plomb et fer de très haute pureté, sans porte-échantillon. Or, nous nous sommes rendus compte que les accessoires contribuaient pour plus de 10 % à la capacité calorifique totale. Aussi, et en prévision des échantillons radioactifs en containers soudés, nous avons préféré étalonner un porte-échantillon à vide, muni de tous les accessoires.

Ensuite, pour minimiser la masse du porte-échantillon, à volume intérieur donné, nous avons choisi ses dimensions optimales : la forme cylindrique étant imposée par la présence de l'écran, ces dimensions correspondent à l'égalité de la hauteur et du diamètre.

Enfin, pour trois raisons essentielles, nous avons choisi de construire le porte-échantillon en aluminium :

a) parmi les matériaux usuels, le produit $\mu \times C_p$ de la masse volumique par la chaleur massique de l'aluminium est le moins élevé dans le domaine 2 - 300 K. Seul le béryllium serait idéal aux basses températures, mais il perd son intérêt vers 200 K. La contribution du porte-échantillon dans la capacité calorifique totale est donc minimisée ; toutefois, l'expérience a montré que cette contribution représente environ 25 à 40 % de 4 à 100 K, et de 40 à 65 % entre 100 et 300 K.

b) Le coefficient de dilatation de l'aluminium est un des plus élevés, ce qui se traduit par une contraction à basse température favorisant le contact thermique avec l'échantillon ; cela évite en particulier l'usage de graisses, qui assurent traditionnellement le contact.

c) Enfin, l'aluminium est bon conducteur thermique et on peut se le procurer suffisamment pur.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

3.1. Chaleur spécifique de Th N et Th C.

3.1.1. Th N.

L'analyse chimique montre que l'échantillon a été légèrement oxydé lors de la préparation ($2\,000 \pm 100$ ppm oxygène) ; l'analyse aux rayons X prouve qu'il s'agit essentiellement de thorine Th O_2 (1,5 %) ; le paramètre cristallin est égal à :

$$5,1591 \pm 0,0003 \text{ \AA}$$

en bon accord avec les données de la littérature [27]. L'échantillon composé de deux pastilles, possède une masse de 23,457 g correspondant à 0,0953 mole.

- A basse température, de 3 à 9 K (fig. 15), C.H. de Novion et P. Costa avaient donné les résultats suivants [28] :

$$\gamma = 3,12 \text{ mJ/mole/K}^2$$

ce qui correspond à 0,66 état/eV par atome de thorium et par direction de spin, dans l'hypothèse d'électrons indépendants.

Tableau I = Fonctions thermodynamiques de Th N

T (K)	C _p (J/mole/K)	S (J/mole/K)	H - H ₀ (kJ/mole)	- (G - H ₀) (kJ/mole)
5	2,62x10 ⁻²	1,95x10 ⁻²	5,63x10 ⁻⁵	4,13x10 ⁻⁵
10	0,138	6,71x10 ⁻²	0,467x10 ⁻³	0,204x10 ⁻³
15	0,488	0,183	2,03x10 ⁻³	0,712x10 ⁻³
20	1,38	0,437	6,70x10 ⁻³	2,03x10 ⁻³
25	2,79	0,888	17,1x10 ⁻³	5,08x10 ⁻³
30	4,60	1,55	35,6x10 ⁻³	10,9x10 ⁻³
40	8,25	3,35	99,8x10 ⁻³	34,1x10 ⁻³
50	11,51	5,53	0,199	77,9x10 ⁻³
60	14,33	7,88	0,328	0,145
70	16,95	10,28	0,484	0,235
80	19,41	12,7	0,666	0,350
90	21,72	15,1	0,872	0,489
100	23,9	17,5	1,10	0,653
120	27,8	22,2	1,62	1,05
140	31,2	26,8	2,21	1,54
160	34,1	31,1	2,86	2,12
180	36,6	35,3	3,57	2,79
200	38,7	39,3	4,32	3,53
220	40,5	43,1	5,11	4,36
240	42,0	46,6	5,94	5,26
260	43,2	50,1	6,79	6,22
280	44,25	53,3	7,66	7,26
300	45,1	56,4	8,56	8,36

$$\alpha = 84,7 \mu\text{J}/\text{mole}/\text{K}^4 \quad [\theta_D = 284 \text{ K}]$$

Les mesures réalisées ici confirment ces résultats.

- Pour les températures supérieures, les valeurs numériques des fonctions thermodynamiques - chaleur spécifique, entropie, enthalpie et énergie libre de Gibbs - sont rassemblées dans le tableau I. A la température de 298,15 K, ces valeurs sont :

$$C_p = 45,0 \pm 0,6 \text{ J}/\text{mole}/\text{K}$$

$$S = 56,0 \pm 1,0 \text{ J}/\text{mole}/\text{K}$$

$$H - H_0 = 8,45 \pm 0,15 \text{ kJ}/\text{mole}$$

$$- (G - H_0) = 8,25 \pm 0,15 \text{ kJ}/\text{mole}.$$

Enfin, la courbe de variation de la chaleur spécifique est représentée sur la figure 14. Aucune correction n'a été apportée pour tenir compte de la quantité d'oxyde Th O_2 , cette correction étant en fait inférieure à l'incertitude expérimentale.

3.1.2. Th C.

Deux échantillons ont été étudiés, à deux années d'intervalle (tableau II). On voit que le second a un paramètre très proche de celui qui est donné par la littérature [29] pour un échantillon $\text{Th C}_{0,99}$ obtenu par coulée : $a = 5,346 \text{ \AA}$. Dans cet échantillon n° 2, si l'on néglige la couche superficielle inévitable de Th O_2 , on trouve une composition : $\text{Th} (\text{C}_{0,965} \text{N}_{0,015} \text{O}_{0,020})$, les atomes d'oxygène et d'azote dissous dans le réseau ayant pour effet de diminuer légèrement le paramètre a . Il est d'ailleurs probable que l'échantillon n° 1 contient encore plus d'impuretés dissoutes.

Tableau II

Th C	Paramètre a (Å)	Masse (g)	Dosage des impu- retés
Echantillon n° 1	$5,3380 \pm 0,0003$	18,430	$2 \pm 0,5 \%$ Th O ₂
Echantillon n° 2	$5,3444 \pm 0,0002$	23,750	1 085 $\pm$ 150 ppm O ₂ (poids) 680 $\pm$ 150 ppm N ₂ (poids)

D'autre part, certains auteurs ont montré que la composition limite des échantillons frittés serait approximativement Th C_{0,96} [30].

La figure 15 montre la représentation classique $\frac{C}{T} = f(T^2)$ de la chaleur spécifique de 2 à 10 K. Pour le premier échantillon, nous avons tenu compte de la présence de Th O₂ en supposant additives les capacités calorifiques de Th C et Th O₂ dans un alliage biphasé ; la chaleur spécifique de Th O₂ a été mesurée par Westrum [31].

A haute température (fig. 16), les résultats concernant les deux échantillons sont assez cohérents ; dans le domaine 200 - 300 K, nous retiendrons les valeurs du second échantillon, calculées à partir d'un plus grand nombre de points expérimentaux (tableau III). A 298,15 K, les valeurs des fonctions thermodynamiques sont les suivantes :

Tableau III : Fonctions thermodynamiques de Th C

T (K)	C _p (J/mole/K)	S (J/mole/K)	H - H ₀ (kJ/mole)	- (G - H ₀) (kJ/mole)
5	22,4x10 ⁻³	14,7x10 ⁻³	4,52x10 ⁻⁵	2,82x10 ⁻⁵
10	0,155	64,6x10 ⁻³	4,89x10 ⁻⁴	1,58x10 ⁻⁴
15	0,574	0,199	2,31x10 ⁻³	6,75x10 ⁻⁴
20	1,49	0,481	7,47x10 ⁻³	2,15x10 ⁻³
25	2,97	0,964	18,6x10 ⁻³	5,48x10 ⁻³
30	4,91	1,67	38,3x10 ⁻³	11,8x10 ⁻³
35	6,90	2,57	67,8x10 ⁻³	22,2x10 ⁻³
40	8,60	3,60	0,107	37,5x10 ⁻³
50	12,0	5,88	0,209	84,3x10 ⁻³
60	15,0	8,32	0,344	0,155
70	17,9	10,8	0,509	0,251
80	20,4	13,4	0,700	0,372
90	22,8	15,9	0,916	0,519
100	24,9	18,5	1,15	0,691
120	28,7	23,3	1,69	1,11
140	32,3	28,0	2,30	1,62
160	35,3	32,6	2,98	2,23
180	37,8	36,9	3,71	2,93
200	39,8	41,0	4,49	3,71
220	41,4	44,8	5,30	4,56
240	42,7	48,5	6,14	5,50
260	43,7	51,9	7,00	6,50
280	44,5	55,2	7,88	7,58
300	45,1	58,3	8,78	8,71

$$C_p = 45,1 \pm 0,5 \text{ J/mole/K}$$

$$S = 58,0 \pm 0,8 \text{ J/mole/K}$$

$$H - H_o = 8,70 \pm 0,12 \text{ kJ/mole}$$

$$- (G - H_o) = 8,61 \pm 0,12 \text{ kJ/mole.}$$

3.2. Chaleur spécifique des sulfures mixtes $U_x Th_{1-x}S$.

On sait que le monosulfure d'uranium pur est ferromagnétique au-dessous de 180 K ; l'existence d'un composé isomorphe $Th S$, à caractère métallique [32], aux propriétés chimiques voisines, mais non magnétique, nous a incités à étudier les monosulfures mixtes. Sur ces composés, des mesures de susceptibilité et de magnétisation [21] [33], des mesures de résistivité électrique [21] [32] [34] ont montré l'existence de transitions magnétiques. Mais les mesures de chaleur spécifique, qui mettent en évidence les variations d'entropie, sont probablement celles qui donnent la transition ordre-désordre avec le plus de précision.

Désignons par x la proportion d'atomes d'uranium en substitution dans le monosulfure $Th S$: le tableau IV rassemble les caractéristiques de nos échantillons. On notera que la teneur en oxyde ou en oxysulfure a déplacé la composition nominale : c'est ainsi que l'échantillon dont la composition visée était :

$$x_o = \frac{U}{U+Th} = 0,80$$

correspond à une composition effective $x = 0,82$. Les valeurs de ces compositions effectives sont le résultat d'une analyse conjointe de mesures aux rayons X et à la microsonde de Castaing [35]. Ces dernières ont confirmé l'homogénéité de la matrice (U, Th) S quant à la concentration $U/U + Th$. Cette homogénéité est la plus parfaite dans le composé $x = 0,61$ qui a été recuit à 1 850 °C (au lieu de 1 750 °C, dans le cas $x = 0,82$).

Tableau IV : $U_x Th_{1-x} S$

x	Teneur en oxyde ou en oxysulfure	ppm O_2	ppm N_2	Masse (g)	Para- mètre a (Å)
0	1 % Th O_2	1 200	100	19,596	5,683
0,25	3 % Th OS	1 800	1 400	10,718	5,634
0,443	3 % Th OS	1 500	1 400	15,957	5,596
0,61	1,8 % $U_{0,03} Th_{0,97} OS$	1 050	100	27,263	5,564
0,81	1,5 % $U_{0,04} Th_{0,96} OS$	900	100	26,300	5,523

Enfin, d'après Marcon [21], le paramètre cristallin suit bien une loi de Végard (fig. 17) entre 5,488 Å pour US et 5,683 Å pour Th S.*

On trouvera dans le tableau V les valeurs numériques de la chaleur spécifique de nos sulfures mixtes ; nous avons représenté sur la figure 18 la chaleur spécifique à basse température ($2 < T < 7$ K) de nos cinq composés, à comparer à celle de US [36]. L'analyse de ces courbes sera faite au paragraphe 4.1. Pour les hautes températures, nous avons rassemblé quelques résultats bruts intéressant chaque composé (tableau VI).

* Des mesures récentes de diffraction de neutrons effectuées sur nos échantillons ont montré que Th S et les $(U_x Th_{1-x}) S$ ne sont pas stoechiométriques, mais déficitaires en métal ; leur composition effective est du type $Th_{0,95} S$ et $(U, Th)_{0,95} S$.

Tableau V : Chaleurs spécifiques des sulfures mixtes.

	Th S	$U_{0,25}Th_{0,75}S$	$U_{0,44}Th_{0,56}S$	$U_{0,61}Th_{0,39}S$	$U_{0,82}Th_{0,18}S$
T	C_p	C_p	C_p	C_p	C_p
(K)	(J/mole/K)	(J/mole/K)	(J/mole/K)	(J/mole/K)	(J/mole/K)
5	0,068	0,207	0,289	0,217	0,136
10	0,490	0,628	0,760	0,700	0,517
15	1,81	2,01	1,85	1,90	1,70
20	4,03	3,81	3,75	3,85	3,40
25	6,68	6,64	6,41	6,48	5,97
30	9,26	9,25	9,38	9,37	8,67
35	11,6	11,6	12,3	12,0	11,3
40	13,7	13,9	14,1	14,4	13,6
50	17,1	17,9	17,0	18,4	17,9
60	19,9	19,9	19,7	20,9	21,2
70	22,5	22,1	22,0	22,9	24,7
80	25,2	24,1	24,8	24,6	28,1
90	27,3	26,6	27,1	26,6	31,3
100	29,5	28,7	29,7	28,6	35,0
120	33,6	32,8	34,2	32,4	42,1
140	36,9	35,9	37,9	35,7	40,4
160	39,5	38,5	40,9	38,3	42,0
180	41,7	40,8	43,4	40,4	43,5
200	43,4	42,5	44,7	42,1	44,7
220	44,7	43,9	45,2	43,5	45,6
240	45,8	45,0	45,5	44,7	46,2
260	46,8	45,9	45,7	45,8	46,8
280	47,7	46,8	46,7	46,8	47,3
300	48,3	47,6	47,6	47,7	47,9

Tableau VI : $U_x T h_{1-x} S$

x	Température de Curie T_c (K)	C_p (298) (J/mole/K)	S (298) (J/mole/K)	$[H(298) - H_0]$ (kJ/mole)	$[H_0 - G(298)]$ (kJ/mole)	Représentation gra- phique Références
0	-	$48,3 \pm 0,5$	$70,6 \pm 0,7$	$9,84 \pm 0,10$	$11,23 \pm 0,12$	fig. 19
0	-	$47,72 \pm 0,24$	$69,81 \pm 0,35$	$9,72 \pm 0,05$	$11,11 \pm 0,06$	fig. 19 Flotow [37]
0,25	-	$47,2 \pm 0,5$	$68,2 \pm 0,8$	$9,18 \pm 0,10$	$10,52 \pm 0,12$	fig. 20
0,443	$< 10 ?$	$47,5 \pm 0,4$	$71,6 \pm 0,6$	$9,91 \pm 0,10$	$11,45 \pm 0,12$	fig. 21
0,61	$54,5 \pm 1,5$	$47,4 \pm 0,4$	$70,0 \pm 0,6$	$9,59 \pm 0,10$	$11,25 \pm 0,12$	fig. 22
0,82	117 ± 1	$47,8 \pm 0,4$	$75,1 \pm 0,6$	$10,38 \pm 0,10$	$12,05 \pm 0,12$	fig. 23
1	$180,1 \pm 0,5$	$50,5 \pm 0,1$	$78,0 \pm 0,2$	$11,17 \pm 0,03$	$12,11 \pm 0,03$	fig. 24 Westrum [36]

Remarques :

a) Nos résultats sur Th S sont en très bon accord avec des mesures effectuées tout récemment par l'équipe de Flotow [37] à Argonne. A haute température, cependant, nous avons observé de légères différences (fig. 19); celles-ci peuvent être attribuées à l'incertitude des mesures à l'époque de la mise en route de notre appareil ; en effet, la méthode de chauffage continu ne tenait pas compte alors des dérives avant et après. Bien que le tableau V rassemble les valeurs fournies par nos mesures, nous avons préféré travailler par la suite sur les résultats de Flotow, qui se sont révélés tout-à-fait cohérents avec ceux obtenus dans ce travail sur les différents sulfures mixtes.

b) Le composé correspondant à $x = 0,25$ présente une légère anomalie vers 50 K (fig. 20) : ce n'est pas une température critique, puisque les mesures de susceptibilité [21] ont montré que l'ordre ferromagnétique disparaît pour $x \lesssim 0,43$ (fig. 25).

c) Pour le composé correspondant à $x = 0,443$, la courbe de chaleur spécifique met en évidence une importante anomalie - probablement de type Schottky - entre 150 et 250 K.

3.3. Chaleur spécifique des carbonitrures $UC_{1-x}N_x$

L'étude de la susceptibilité magnétique du carbure d'uranium UC a montré qu'il est paramagnétique à toute température, tandis que le nitrure UN est antiferromagnétique au-dessous de 52 K. Or on a clairement mis en évidence l'existence d'une solution solide complète entre UC et UN [19] [38] ; il est donc intéressant d'observer la disparition du magnétisme dans les carbonitrures.

En désignant par x la proportion d'atomes d'azote en substitution dans la matrice UC, les mesures de constantes élastiques [39] et de températures de fusion montrent qu'il existe un maximum d'énergie de cohésion aux alentours de la composition $x = 0,80$; de Novion a suggéré [2] que ce maximum était lié à un remplissage optimum de la partie liante de la bande $6d - 2p$.

A basse température - $T < 10\text{ K}$ - on retrouve (fig. 26, réf. [2]) le renforcement de γ que nous avons observé dans les sulfures mixtes (fig. 18), mais il n'y a pas d'écart à la loi

$$C_v = \gamma T + \alpha T^3$$

au voisinage de la concentration critique de disparition de l'antiferromagnétisme. Ceci doit être attribué à la faible valeur du moment associé aux amas d'atomes antiferromagnétiques qui subsistent dans la matrice UC.

Pour examiner la variation de γ en fonction de la température, et l'éventualité d'une anomalie de Schottky (paragraphes 1.4.3. et 1.4.4.), nous avons étudié les deux alliages correspondant à $x = 0,80$ et $x = 0,60$, préparés par de Novion : leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau VII.

Tableau VII : $UC_{1-x}N_x$

Composi- tion visée $x = \frac{N}{C+N}$	ppm O_2 (en poids)	ppm C (en poids)	Composition obtenue	Para- mètre a (Å)	Masse (g)
0,80	530	8 795	$U(C_{0,184}N_{0,808}$ $O_{0,008})$	4,9075	37,764
0,60	320	19 400	$U(C_{0,406}N_{0,589}$ $O_{0,005})$	4,9235	25,082

On trouvera sur le tableau VIII les valeurs numériques des chaleurs spécifiques entre 8 et 300 K ; les courbes sont représentées sur les figures 27 et 28 ; enfin, le tableau IX rassemble les fonctions thermodynamiques à 298,15 K.

Tableau IX : $UC_{1-x}N_x$

x^*	C_p (298) (J/mole/K)	S (298) (J/mole/K)	H(298)-H ₀ (kJ/mole)	[H ₀ -G(298)] (kJ/mole)	Représ. graphi- que Référ.
0	50,7	59,8	9,18	8,65	[41]
0,59	48,3	60,2	9,12	8,85	fig. 24
0,81	53,7	64,4	9,66	9,54	fig. 28
1	47,9	62,6	9,12	9,57	[40]

La courbe de chaleur spécifique du carbonitrure correspondant à $x = 0,81$ (fig. 27) montre quelques points expérimentaux anormaux :

- d'une part, au voisinage de la transition de UN (51 K), on peut avoir un effet d'inhomogénéité de l'échantillon ; en fait, les mesures de susceptibilité sur cet échantillon n'ont pas montré d'anomalie à cette température,
- d'autre part, vers 250 K, l'éventualité d'une anomalie de Schottky sera discutée.

Tableau VIII : Chaleurs spécifiques de deux carbonitrides d'uranium.

	$UC_{0,41}N_{0,59}$	$UC_{0,19}N_{0,81}$
T	C_p	C_p
(K)	(J/mole/K)	(J/mole/K)
5	0,218	0,305
10	0,497	0,713
15	0,930	1,41
20	1,73	2,24
25	3,00	3,61
30	4,77	5,34
35	6,85	7,30
40	8,45	9,14
50	11,6	13,6
60	14,7	16,0
70	17,4	18,5
80	20,0	21,0
90	22,5	23,3
100	24,9	25,7
120	29,1	30,1
140	33,2	34,1
160	36,8	37,7
180	39,9	41,6
200	42,5	45,1
220	44,6	47,6
240	46,0	49,2
260	47,1	49,8
280	47,9	51,7
300	48,4	53,7

4. ANALYSE DES RESULTATS.

4.1. Analyse des résultats à basse température ($T < 10$ K).

4.1.1. Th C

Pour chacun des deux échantillons, le tableau X résume les résultats obtenus à partir de la figure 15 entre 1,5 et 7 K.

Tableau X

	γ (mJ/mole/K ²)	$N(E_F)$ (état/eV/ spin)	α (μJ/mole/K ⁴)	θ_D (K)
Echantillon 1	$2,08 \pm 0,10$	$0,44 \pm 0,02$	96 ± 4	272 ± 3
Echantillon 2	$2,12 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,01$	108 ± 3	262 ± 2

Nous retiendrons les résultats de l'échantillon 2, qui est plus pur que l'échantillon 1.

L'augmentation (fig. 15) de la chaleur spécifique au-dessus de 7 K - soit $\theta_D/40$ - laisse prévoir une diminution (apparente) de la température de Debye : à 9 K, celle-ci ne vaudrait plus que 245 K environ.

Or, Harness et ses collaborateurs [46] ont trouvé pour Th C :

$$\gamma = 2,9 \pm 0,2 \text{ mJ/mole/K}^2$$

$$\text{et } \theta_D \neq 280 \text{ K}$$

mais leurs mesures n'ont été effectuées que dans un intervalle de température restreint : 2,1 - 4,2 K. Pour expliquer ce désaccord avec nos résultats, peut-être faut-il incriminer leur technique de mesure (thermomètre à résistance de carbone, étalonnage du porte-échantillon), ou, plus vraisemblablement, la pureté de leurs ou de nos échantillons : dans l'hypothèse de traces d'oxygène dissous dans le réseau, nous ne sommes pas en mesure de calculer l'effet produit sur la chaleur spécifique de Th C. A partir de la valeur de γ obtenue dans le présent travail, on peut estimer, dans l'hypothèse de Sommerfeld d'électrons indépendants, une susceptibilité de Pauli égale à 29×10^{-6} uem cgs/mole, ce qui est bien de l'ordre de grandeur des susceptibilités mesurées (environ 35×10^{-6} uem cgs/mole [47]).

En fait, la chaleur spécifique électronique et la susceptibilité peuvent subir des variations notables en fonction de la stoechiométrie : dans un carbure Th C_{1-x} , où le niveau de Fermi traverse une bande hybride d-s-p, la diminution du nombre total d'électrons devrait déplacer le niveau de Fermi vers de plus fortes densités d'état, ce qui est confirmé par des mesures de susceptibilité magnétique [30]. Cela pourrait expliquer la divergence entre nos résultats et ceux de Harness, qui n'a pas publié de valeur du paramètre cristallin, ni de résultats d'analyse en carbone de son échantillon.

Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé l'anomalie de supraconductivité vers 9 K, soupçonnée par Costa et Lallement [7] à la suite de mesures de résistivité. Notre résultat est conforme aux travaux de Hardy et Hulm [48], qui ont exploré la perméabilité magnétique de Th C à basse température ; en outre, des mesures effectuées dans nos laboratoires ont montré que la susceptibilité magnétique de Th C est pratiquement constante entre 4 et 300 K.

4.1.2. Composés U_xTh_{1-x}S.

La figure 18 montre que, sauf pour le composé correspondant à $x = 0,82$, le coefficient γ ne varie pas linéairement en fonction de x entre Th S et US, ce qui a été annoncé au paragraphe 1.4.1. pour les alliages "presque magnétiques". D'autre part, la théorie prévoit pour ces alliages l'existence à basse température de termes supplémentaires de chaleur spécifique, de sorte que l'analyse numérique en est rendue plus complexe ; plus particulièrement, il est impossible de dégager la contribution de réseau, caractérisée par une température de Debye.

Dans ces conditions, il a fallu estimer les températures de Debye de chaque composé, à partir des autres paramètres caractéristiques connus de réseau. Ainsi, pour comparer US et Th S, on peut utiliser la formule de Lindemann :

$$\frac{M v^{2/3} \theta_D^2}{T_f} = \text{Const}^{\text{te}} = K$$

- (M : masse molaire
- (v : volume atomique
- (θ_D : température de Debye, soit 172 K pour Th S et
- (190 K pour US [36]
- (T_f : température de fusion, soit 2 600 K et 2 725 K
- (respectivement [49].
- (

Comme les valeurs de la constante de Lindemann K sont légèrement différentes pour Th S et US, nous avons effectué une interpolation linéaire de K entre Th S et US, en fonction de x (fig. 29 a). Le paramètre cristallin étant calculé par la loi de Végard (fig. 17), on peut déterminer $\theta_D(x)$: fig. 29 c.

Le tableau XI permet de comparer les températures de Debye évaluées par cette méthode et les températures de Debye apparentes qui seraient déduites du terme AT^3 dans l'analyse brute des chaleurs spécifiques à basse température (fig. 18).

Tableau XI

x	0	0,25	0,443	0,61	0,82	1
θ_D estimé (K)	172,2	174,7	177,7	180,6	185	190
θ_D apparent (K)	172,2	202	192	189,7	184,9	190

4.1.2.1. Monosulfure de thorium Th S

En tenant compte de la présence de Th O_2 (comme dans le cas de Th C), nous avons déterminé (fig. 15) :

$$\gamma = 3,88 \pm 0,10 \text{ mJ/mole/K}^2$$

(soit $N(E_F) = 0,83 \text{ état/eV/spin}$ avec la définition du paragraphe 1.4.1)

et $\alpha = 383 \pm 10 \mu\text{J}/\text{mole}/\text{K}^4$

(soit $\theta_D = 172 \pm 2 \text{ K}$).

Ces résultats sont en très bon accord avec les mesures de Flotow [37]. Remarquons qu'au delà de 7 K - soit $\theta_D/25$ - la chaleur spécifique augmente assez rapidement.

4.1.2.2. Sulfure mixte $(U_{0,25}Th_{0,75})S$

a) Approche théorique.

Nous avons analysé le comportement anormal de la chaleur spécifique de ce composé à basse température (fig. 18) par analogie avec des travaux récents sur la chaleur spécifique des alliages entre métaux ferro- et paramagnétiques : Ni-Cu [50] [51], Fe-V [50], Ni-Rh [52]. Nous avons envisagé deux types d'analyse :

- Dans l'hypothèse d'un magnétisme de bande, ce comportement a d'abord été analysé en termes de fluctuations, dans le temps, de densité de spin, la durée de vie augmentant quand x se rapproche de x_c [x_c est la teneur critique en atomes du métal ferromagnétique pour laquelle disparaît l'ordre magnétique à longue distance] : ce sont les paramagnons. Un modèle d'interaction à courte distance a donné pour les métaux de transition [53] :

- un renforcement du coefficient γ ,

- un terme supplémentaire $A(T) = \delta T^3 \text{Log} \left(\frac{T}{T_s} \right)$
(avec $T < \frac{T_s}{100}$) , difficile à séparer du terme de réseau.

- Mais ce modèle de paramagnons ne permettant pas de rendre compte à lui seul des résultats expérimentaux sur les alliages Ni-Rh, on a admis que le comportement de ces composés devait être en partie attribué à des amas ("clusters") ferromagnétiques, qui subsistent dans les alliages de composition x inférieure à x_c .

Le vecteur aimantation de ces amas fluctue par l'effet de l'agitation thermique : le temps de relaxation est déterminé par le volume de l'amas, l'énergie d'anisotropie magnétique et la température.

Si S est le spin total d'un amas, le champ d'anisotropie magnétique lève la dégénérescence (d'ordre $2S + 1$) du niveau d'énergie fondamental de l'amas. Les $2S + 1$ niveaux sont alors repérés par leurs énergies respectives E_i ; l'énergie moyenne est

$$\bar{E} = (2S + 1)^{-1} \sum_{i=1}^{2S+1} E_i, \text{ et on définit une température caracté-}$$

ristique $T_A = (\bar{E} - E_0) / k_B$, si E_0 est l'énergie de l'état fondamental en présence du champ d'anisotropie.

Négligeant les interactions magnétostatiques entre ces amas, Hahn et Wohlfarth [53] ont calculé l'anomalie de chaleur spécifique $A(T)$ liée à ce superparamagnétisme. Leur calcul prouve qu'il faut faire intervenir une seconde température caractéristique

$t_A = T_A / S$, et qu'il faut distinguer trois domaines de températures pour le système d'amas :

- Pour $T < t_A$, on doit avoir une chaleur spécifique d'Einstein; t_A étant très petit, on n'observe en général que la valeur maximale de cette chaleur spécifique, qui apparaît comme un terme constant A .

- Pour $t_A \ll T \ll T_A$, on trouve un terme :

$$A(T) = N K_B (1 + \alpha \frac{T}{T_A} + \dots)$$

avec

- (N = nombre de "clusters"
- (K_B = constante de Boltzmann
- (α = constante caractéristique du type d'anisotropie
- ((pour un type uniaxial : $\alpha = 2/3$)

Cette expression fait apparaître un terme constant et un terme proportionnel à T qui vient renforcer le terme linéaire γT .

$$\text{- Pour } T \gg T_A, \quad A(T) = \left(\frac{N K_B T_A^2}{5} \right) \frac{1}{T^2}$$

Dans la plupart des alliages présentant des amas magnétiques comprenant quelques dizaines d'atomes [53], t_A est de l'ordre de 0,1 K, T_A de l'ordre de 10 K. Les mesures sont donc en général effectuées à des températures comprises entre t_A et T_A .

b) Exploitation des résultats.

Dans ces conditions, en tenant compte de la température de Debye estimée pour $(U_{0,25} Th_{0,75})S$ (tableau XI) qui conduit à $C_{réseau} = 0,366 T^3$ mJ/mole/K, et malgré une dispersion assez grande des points expérimentaux (fig. 18) entre 1,4 et 7 K - curieusement, cette dispersion a été remarquée pour $Ni_{0,63} Rh_{0,37}$ [52] - la technique des moindres carrés a donné le plus faible écart-type avec les fonctions suivantes qui tiennent compte à la fois d'effets de paramagnons et d'amas magnétiques (tels que $t_A \ll T \ll T_A$) :

$$C_{mJ/mole/K} = 9,52 + 34,7 T + \overline{0,366 T^3} + 0,064 T^3 \text{ Log} \left(\frac{T}{79,5} \right) \quad (1)$$

$$C_{mJ/mole/K} = 11,76 + 33,2 T + \overline{0,366 T^3} - 0,121 T^3 \quad (2)$$

Les analyses en l'absence de terme constant n'ont pas donné un accord numérique satisfaisant, ce qui prouve que le modèle de paramagnons ne peut expliquer à lui seul le comportement de la chaleur spécifique de ce composé.

D'autre part, le terme proportionnel à $\log T$ n'a jamais été observé avec certitude dans les alliages; il doit d'ailleurs être modifié en présence d'impuretés et donc en solution solide (où il devient pratiquement indiscernable d'un terme en $-\eta T^3$, avec $\eta > 0$ [90]).

Nous avons donc exploité finalement la seconde expression : le terme constant correspond alors à un nombre de "clusters" par mole :

$$N \simeq 8,5 \cdot 10^{20}$$

Seules des mesures de diffraction de neutrons permettent d'évaluer un ordre de grandeur du moment par "cluster" ; toutefois, si l'on examine la susceptibilité magnétique de notre composé (fig. 30), il apparaît clairement que, en-dessous de 175 K, des groupements "US" engendrent un superparamagnétisme dont la constante de Curie vaut 0,10 uem cgs (au-dessus de 175 K, on retrouve un paramagnétisme classique avec une constante de Curie différente). Si l'on suppose alors les amas identiques en taille et en composition, chaque amas possède un moment moyen $\bar{\mu}$ tel que :

$$\frac{N \bar{\mu}^2}{3 K_B} = 0,10$$

(N : nombre d'amas par mole, soit $8,5 \cdot 10^{20}$)

On trouve : $\bar{\mu} = 27 \mu_B$ par "cluster".

Remarquons que les amas ne doivent être saturés qu'à très fort champ magnétique (supérieur à 100 K Oe) puisque de mesures d'aimantation effectuées à des champs $H \leq 26$ KOe, on a déduit [54] un moment magnétique moyen de $0,006 \mu$ par molécule (U Th S), soit un moment de $4,25 \mu_B$ seulement par "cluster".

Il reste à déterminer la taille des "clusters", mais nous ne connaissons pas les moments magnétiques des atomes d'uranium.

Or ce moment est fonction du nombre de premiers et de seconds voisins uranium : si x est la concentration atomique d'uranium et y la proportion moyenne d'atomes d'uranium sur les sites de premiers voisins autour de tous les atomes d'uranium (y est différent de x s'il y a de l'ordre à courte distance), la probabilité de trouver un atome d'uranium avec n premiers voisins et m seconds voisins vaut [55] :

$$P_{n,m} = x \frac{12! \cdot 6!}{(12-n)! \cdot (6-m)! \cdot n! \cdot m!} y^n (1-y)^{12-n} x^m (1-x)^6$$

Son moment magnétique sera noté $\mu_{n,m}$, et si $\bar{v}$ est la population moyenne d'un "cluster", le moment moyen vaut :

$$\bar{\mu}(x) = \bar{v} \sum_{n=0}^{12} \sum_{m=0}^6 P_{n,m} \mu_{n,m}$$

Or on a vu que $\bar{\mu}(x) = 27 \mu_B$.

On peut déterminer y par des études de diffraction de neutrons, qui donnent directement les paramètres d'ordre α_1 , (relatif aux premiers voisins), α_2 , etc... Mais on ne peut accéder aux $\mu_{n,m}$ qu'à condition de mesurer le moment magnétique de composés définis d'uranium et de soufre de même structure cristalline. Le superparamagnétisme observé dans $(U_{0,25} Th_{0,75}) S$ disparaît vers

175 K, température de Curie de US : on peut donc supposer que les "clusters" sont formés pratiquement de monosulfure US dont le moment magnétique par atome d'uranium est de $1,55 \mu_B$ [77].

La population $\bar{V}$ de chaque amas US est donc d'environ 17 atomes d'uranium. En fait, il suffit sans doute de "noyaux US" de 5 à 10 atomes d'uranium, induisant une aimantation supplémentaire dans la matrice environnante.

La distance moyenne entre amas est égale à environ trois fois le "diamètre" moyen de l'un d'eux. La proportion d'atomes d'uranium situés dans les amas est de quelques pour cent.

Ces "groupements US" contiennent peu d'atomes : ils ne sont pas dus à des hétérogénéités de l'alliage mais à des fluctuations statistiques inévitables dans une solution solide. C'est pourquoi des recuits de diffusion à haute température ne modifieront probablement guère la chaleur spécifique à basse température.

Il reste enfin à critiquer le modèle basé sur la quantification de l'énergie d'anisotropie. Dès 1,5 K, la chaleur spécifique d'Einstein apparaît comme un terme constant : la température t_A est donc de l'ordre de quelques dixièmes de degré, et, puisque $\frac{T_A}{t_A} \simeq S \simeq 27$, T_A est de l'ordre de quelques degrés ; le terme $A(T)$ est alors constant dans un très faible intervalle, et il faudrait tenir compte très tôt de sa décroissance en $1/T^2$. Il en résulte que notre équation (2) traduit imparfaitement le modèle présenté plus haut ; en fait, par analogie avec le traitement en $T^3 \text{Log}(\frac{T}{T_S})$, nous avons introduit le terme $(-0,121 T^3)$ qui correspond à la décroissance progressive de $A(T)$ - ou de Υ renforcé par les paramagnons, selon le sens qu'on attribue à ce coefficient.

Ce modèle prévoyait une contribution additive à Υ :

$$\gamma' = \frac{N k_B \alpha}{T_A}$$

- (N : nombre d'amas par mole
(
(α : constante d'anisotropie

ce qui correspond à $\gamma' \simeq 1$ à 3 mJ/mole/K^2 , valeur très inférieure à celle qui est observée (25 mJ/mole/K^2). Cette dernière est donc probablement due à la présence de la bande étroite 5 f au niveau de Fermi, et au renforcement de la masse effective des électrons par interaction avec les paramagnons.

Notons pour finir que l'estimation de t_A conduit à un champ d'anisotropie $H_A = \frac{k t_A}{2 \mu_B}$ de l'ordre de quelques k Oe (à comparer à 35 kOe pour US [56]), si bien qu'un champ magnétique extérieur de 10 à 20 kOe devrait multiplier t_A par 10 ou 20 et diminuer la chaleur spécifique associée au superparamagnétisme.

4.1.2.3. Sulfure mixte U_{0,443}Th_{0,557}S.

La figure 18 montre un comportement totalement différent de celui du composé précédent. En fait, la comparaison des températures de Curie ferromagnétiques, des températures de Curie paramagnétiques, des moments ordonnés et des chaleurs spécifiques électroniques de tous nos composés (fig. 25) laisse prévoir que la composition $x = 0,443$ appartient à la structure ferromagnétique, très près de la composition critique : $x \gtrsim x_c$.

Il est donc légitime de prévoir une transition ferro-paramagnétique à basse température ($2 < T < 10 \text{ K}$), et, dès lors, il est malaisé de déterminer γ par extrapolation à $T = 0$; nous admettrons la valeur :

$$\Upsilon = 42 \pm 2 \text{ mJ/mole/K}$$

extrapolée à partir de la courbe représentative de C_v entre 2 et 3 K.

Cette forte valeur de Υ s'explique sans doute par un renforcement de la masse effective des électrons de conduction, lié aux fluctuations de densité de spin.

La transition ferro-paramagnétique est très étalée (comme d'ailleurs pour la composition $x = 0,61$), ce qui peut s'interpréter par une distribution "gaussienne" de champs moléculaires locaux associés aux fluctuations statistiques de concentration, comme l'ont montré Blandin et Friedel [91] dans le cas d'une interaction d'échange à longue distance de type RKKY.

4.1.2.4. Sulfure mixte $x = U_{0,61}Th_{0,39}S$:

De 2 à 8 K, l'ajustement de $\frac{C}{T}$ en fonction de T^2 se fait selon une droite ; à la différence de ThS , on ne voit pas encore apparaître de déviation à 8 K. Nous pouvons alors écrire :

$$C_{(mJ/mole/K)} = 36,4 T + 0,285 T^3$$

ce qui correspond à $\theta_D = 189,7 \text{ K}$.

Or on a pu voir sur le tableau XI que la température de Debye attendue ne vaut que 180,6 K : la différence peut être attribuée à un petit terme ($- 0,045 T^3$), lié, comme dans le composé $x = 0,25$, à la décroissance du coefficient Υ quand T augmente.

Le renforcement de Υ s'explique sans doute par des fluctuations de densité de spin.

4.1.2.5. Sulfure mixte U_{0,82}-Th_{0,18}-S.

De 2 à 8 K, l'ajustement de $\frac{C}{T}$ en fonction de T^2 se fait sans difficulté selon une droite :

$$\frac{C}{T} \text{ (mJ/mole/K}^2\text{)} = 19,45 + 0,308 T^2$$

ce qui correspond à $\theta_D = 184,9$ K.

L'introduction d'un terme $\delta T^{3/2}$ d'ondes de spin a donné un écart quadratique moyen nettement supérieur : ce terme est donc très faible. L'identité de la température de Debye calculée ci-dessus avec la valeur estimée (tableau XI) est remarquable ; notons en outre que la valeur de γ pour $x = 0,82$ correspond exactement à l'interpolation linéaire des valeurs de γ entre Th S et US (fig. 25).

4.2. Estimation pour chaque composé des chaleurs spécifiques de réseau et de dilatation.

4.2.1. Décomposition de la chaleur spécifique en différents termes à haute température (10 - 300 K).

Outre la contribution magnétique C_M , nous distinguons trois termes :

$$C_p = C_e + C_r + (C_p - C_v)_d$$

que nous allons définir en détail.

4.2.1.1. C_e est le terme électronique .

Pour les composés de thorium Th N, Th C et Th S, nous admettrons que C_e varie linéairement en fonction de la température de 1 à 300 K : C_e = γ_1 T. En effet, les bandes traversées par le niveau de Fermi, de type s-p-d, ont une largeur de plusieurs eV [57], comme dans les composés de métaux de transition, de structure NaCl. De toutes façons, cette hypothèse a relativement peu d'importance puisque, à 300 K, pour ces composés :

$$\gamma_1 T \lesssim 0,03 C_p$$

Pour les composés d'uranium, la chaleur spécifique associée à la densité d'états de bandes étroites f-d doit diminuer à haute température (cf. Annexe I). D'ailleurs, le coefficient γ ne peut être constant pour deux autres raisons :

- d'une part, γ subit dans certains cas un renforcement lié à l'augmentation de masse effective des électrons, qui disparaît quand T augmente (cf. paragraphe 4.1.) ;

- d'autre part, il est difficile de dissocier C_e de la chaleur spécifique magnétique C_M, puisque, dans ces deux termes, la contribution majeure est celle des électrons 5 f (cf. paragraphe 1.4.4.).

4.2.1.2. C_r représente la chaleur spécifique de réseau à volume constant ; c'est la somme de deux termes :

- le premier, C_r^D, est lié aux vibrations "acoustiques" et, en première approximation, est défini par la fonction de Debye $\mathcal{D}(T)$;

- le second, C_r^E , est lié aux vibrations "optiques" ;
il est en général représenté par la fonction d'Einstein $\mathcal{E}(T)$.

Or $\mathcal{D}(T)$ et $\mathcal{E}(T)$ ne sont fonctions que de $x = \frac{\theta_D}{T}$
et $y = \frac{\theta_E}{T}$ respectivement, en désignant par θ_D et θ_E les températures
caractéristiques de Debye et d'Einstein : cela signifie que ces deux
chaleurs spécifiques se déduisent par des affinités sur la température,
de rapports :

$$\frac{\theta_{D_2}}{\theta_{D_1}} \quad \text{et} \quad \frac{\theta_{E_2}}{\theta_{E_1}}, \quad \text{respectivement,}$$

lorsqu'on passe d'un corps 1 à un corps 2.

De même, si les chaleurs spécifiques de réseau de
deux corps ne sont pas assimilables à de pures fonctions de Debye ou
d'Einstein, on pourra leur appliquer une affinité de ce type, à condition
que les caractéristiques suivantes soient comparables :

structure cristalline, paramètre cristallin, température de fu-
sion, coefficients de dilatation et de compressibilité, liaisons inter-
atomiques, etc..... Cette méthode a été appliquée avec succès au cas
des nitrures de terres rares [58], sous la forme globale :

$$C_{r_2}(T) = C_{r_1}\left(T \cdot \frac{\theta_{D_2}}{\theta_{D_1}}\right)$$

C'est la "méthode des états correspondants".

Puisque, dans les composés de thorium, on peut sépa-
rer aisément C_r des autres contributions, on a là un moyen d'évaluer
la chaleur spécifique des composés d'uranium. Or des études par dif-
fraction de neutrons [56] sur la plupart de nos composés nous ont per-
mis d'estimer avec une assez bonne précision la valeur de θ_E à 300 K :

les spectres de diffraction donnant en général un pic aigu correspondant à une fréquence optique assez bien définie, nous avons représenté C_r^E par une fonction d'Einstein exacte $\mathcal{E}(T)$ entre 2 et 300 K. Ensuite, il est naturel d'appliquer la méthode des états correspondants aux seuls phonons de basse fréquence :

$$C_{r_2}(T) = C_{r_1}^D(T \cdot \frac{\theta_{D_2}}{\theta_{D_1}}) + \mathcal{E}_2(T) \quad (3)$$

Ceci revient donc à supposer que le spectre des phonons de basse fréquence est globalement décalé lorsqu'on passe de Th N à UN, par exemple. L'incertitude est faible tant que les constantes de réseau sont voisines dans les deux composés; dans le cas contraire, seuls des modèles à quatre constantes de force [59], de type Born-Von Karman, permettraient de calculer la chaleur spécifique de réseau.

4.2.1.3. $(C_p - C_v)_d$, le terme de dilatation, est lié à la compressibilité χ , au coefficient de dilatation cubique α' et au volume atomique v par la relation :

$$(C_p - C_v)_d = \frac{\mathcal{N} \alpha'^2 v}{\chi} T$$

($\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro).

Ainsi, pour chacun des composés, la grandeur $\frac{(C_p - C_v)_d}{T}$ a été estimée à 300 K à partir de diverses données recueillies dans la littérature. En fait, ces évaluations ne nécessitent pas une grande précision puisque, à 300 K,

$$(C_p - C_v)_d \lesssim 0,01 C_p$$

Dans un deuxième temps, nous avons estimé $(C_p - C_v)_d$ de 1 à 300 K à partir de la relation :

$$(C_p - C_v)_d = D C_r^2 T \quad (4)$$

la constante D étant déterminée à 300 K. Cette relation suppose essentiellement que la constante de Grüneisen ne varie pas en fonction de la température.

4.2.2. Composés Th N, Th C et Th S

L'analyse en trois termes de la chaleur spécifique a permis d'isoler la chaleur spécifique de réseau $C_r(T)$: connaissant θ_D par les mesures effectuées à basse température, nous avons vérifié qu'entre 100 et 300 K, la fonction $C_r(T) - \mathcal{D}(\theta_D, T)$ est très voisine d'une fonction d'Einstein : il apparaît ainsi une température d'Einstein la plus probable θ_E^* , que nous pouvons comparer aux valeurs θ'_E déduites des mesures de diffraction de neutrons [56] : voir tableau XII. Enfin, nous calculons la constante D de l'équation (4) - voir tableau XII - ce qui détermine $(C_p - C_v)_d$ à toute température.

Tableau XII

Composé	Th N	Th C	Th S
θ_E^* (K)	495 ± 5	467 ± 5	400 ± 15
θ'_E (K)	494 ± 7	(468)	394 ± 22
D (SI)	$0,89 \times 10^{-6}$	$0,95 \times 10^{-6}$	$0,47 \times 10^{-6}$
θ_D (K)	284 ± 2	262 ± 2	172 ± 2

Ainsi, en supposant qu'il n'y a qu'une pure fonction de Debye et qu'une fréquence optique dans le cas de Th N, nous obtenons la courbe représentée en pointillés sur la figure 14 :

$$C_p(T) = \gamma_o T + \mathcal{D}(T, \theta_D) + \mathcal{E}(T, \theta_E^*) + (C_p - C_v)_d \quad (5)$$

L'intervalle 15-120 K, où les écarts sont notables par rapport aux valeurs expérimentales, correspond à un domaine où l'approximation du modèle de Debye ne peut traduire correctement la chaleur spécifique des vibrations "acoustiques" du réseau cristallin - ce qui est observé classiquement.

Dans le cas de Th C, la relation (5) conduit à des valeurs θ_E^* particulièrement concentrées autour de 467 K, lorsque T varie entre 130 K et 230 K. Comme Th C n'a pu être étudié en diffraction de neutrons, la valeur 468 K [56] ne représente en fait qu'une estimation du type :

$$\theta_E'(\text{Th C}) = \theta_E'(\text{Th N}) \times \frac{\theta_E'(\text{UC})}{\theta_E'(\text{UN})}$$

Notons que l'utilisation d'une seule température d'Einstein se justifie particulièrement bien dans le cas de nos composés ; d'une part, ce sont des conducteurs métalliques dans lesquels il ne peut y avoir de champ électrique macroscopique : les modes optiques longitudinaux et transversaux sont alors confondus pour le vecteur d'onde $\vec{K} = \vec{0}$; d'autre part, les courbes de dispersion de phonons optiques de UC, mesurées récemment [94] montrent très peu de variation en fréquence.

4.2.3. Composés UN et UC.

Le traitement précédent n'est plus valable, parce que le coefficient γ n'est pas constant, et parce qu'il existe des anomalies magnétiques ou de Schottky.

Or, connaissant une estimation des températures d'Einstein, obtenues par diffraction de neutrons [56] (voir tableau XIII), on peut appliquer la méthode des états correspondants pour C_r^D [expression (3)]. Enfin, à partir de quelques données sur les constantes élastiques [39], on évalue D et on calcule $(C_p - C_v)_d$ à l'aide de l'équation (4).

Tableau XIII

Composé	UN	UC
θ'_E (K)	549 ± 6	520 ± 6
D (SI)	$0,63 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-6}$
θ_D (K)	291	266

Pour UN, on adoptera la valeur $\theta_D = 291$ K, déduite des mesures de constantes élastiques [39], et qui est en accord avec la loi de Lindemann appliquée entre Th N et UN (292 K). A partir de la chaleur spécifique expérimentale entre 5 et 300 K [40], et entre 300 et 700 K [60], la détermination de C_r et $(C_p - C_v)_d$ donnera, par différence, la quantité :

$$C_M + C_e = C_{\text{exp}} - C_r - (C_p - C_v)_d \quad (6)$$

que nous examinerons au paragraphe 5.1. (fig. 32).

Pour UC, une difficulté essentielle sera dans le choix de θ_D : le tableau XIV présente une récapitulation des températures de Debye mesurées selon différentes méthodes (et ramenées, dans certains cas, à la définition standard relative à trois degrés de liberté).

Tableau XIV

θ_D (K)	Méthode utilisée	Références
242	Chaleur spécifique (5,5 - 25 K)	[41]
254	Chaleur spécifique (1,5 - 4,2 K)	[61]
262	Constantes élastiques (300 K)	[62]
265	Intensité rayons X (77 - 773 K)	[59]
266	Constantes élastiques (4,2 K)	[62]
269	Constantes élastiques (300 K)	[39]
274	Loi de Lindemann entre θ_D et UC	(Paramètre tiré de ([63] (Temp. de fusion ([29] [64]

Nous avons choisi $\theta_D = 266$ K, parce que cette température a été mesurée à 4,2 K, et qu'elle se situe au milieu de l'intervalle des valeurs citées. Ainsi, après calcul de C_r et $(C_p - C_v)_d$, nous avons représenté sur la figure 31 la différence :

$$\Delta C = C_{\text{exp}} - C_r - (C_p - C_v)_d$$

les valeurs expérimentales étant celles de Westrum [41], qui a mesuré

la chaleur spécifique de UC dans tout l'intervalle 5 - 300 K.

4.2.4. Sulfures mixtes U_xTh_{1-x}S.

La figure 29 et le tableau XV montrent la variation de θ_E en fonction de x, à partir de mesures de diffraction de neutrons [56], ce qui permet d'appliquer la relation (3) avec Th S comme composé de base. Pour déterminer D, on a simplement effectué une interpolation linéaire entre nos estimations pour x = 0 (Th S) et x = 1 (US).

Tableau XV

x	0	0,25	0,443	0,61	0,82	1
θ'_E (K)	394 ₊₂₂	455 [*]	473 [*]	460 ₊₃₀	430 ₊₂₀	420 ₊₁₀
D (SI)	0,47 x 10 ⁻⁶	0,58 x 10 ⁻⁶	0,66 x 10 ⁻⁶	0,73 x 10 ⁻⁶	0,82 x 10 ⁻⁶	0,91 x 10 ⁻⁶
θ_D estimé (K)	172,2	174,7	177,7	180,6	185	190

[Les deux valeurs de θ'_E marquées d'un astérisque, sont estimées par interpolation entre les températures d'Einstein mesurées pour les quatre autres compositions par Wedgwood [56]].

Les figures 20, 21, 22, 23, 24 représentent, pour chaque composé, la somme :

$$C_r + (C_p - C_v)_d$$

(courbes désignées par $\Upsilon = 0$).

4.2.5. Carbonitrides d'uranium $UC_{1-x}N_x$

Pour ces composés, la mesure des constantes élastiques [65] a montré que θ_D ne varie pas linéairement en fonction de x (tableau XVI).

Tableau XVI

x	0	0,59	0,81	1
θ_D (K)	266	283	298	291
θ'_E (K)	518	535	541	547

Comme nous ne disposions d'aucune information sur les modes optiques des composés intermédiaires, nous avons calculé les chaleurs spécifiques de réseau en estimant les température d'Einstein par interpolation linéaire entre UC et UN.

5. INTERPRETATION DES RESULTATS.

5.1. Chaleur spécifique électronique et magnétique de chacun des composés.

5.1.1. Monocarbure d'uranium UC.

Rappelons tout d'abord que, malgré une forte chaleur spécifique électronique [41] [46], due principalement à la couche 5 f, UC ne présente pas de moments magnétiques localisés [65] et que sa susceptibilité magnétique est indépendante de la température.

Deux modèles ont été proposés pour expliquer ce comportement :

D'une part, on a fait l'hypothèse que le champ cristallin bloque les moments magnétiques d'une configuration $5f^2$ [63] : le niveau fondamental est alors un singulet Γ_1 , trop éloigné du triplet supérieur Γ_4 ($\Delta E \geq 5\,700\text{ K}$) [2] pour donner lieu à une anomalie de Schottky décelable au-dessous de 300 K.

Ou bien, on admet couramment que les électrons 5 f sont délocalisés, donnant naissance à des liaisons hybrides (5 f, 6 d) et

(6 d, 7 s) [66], comme dans le modèle proposé par Friedel pour l'uranium α [67].

La figure 31 montre que la connaissance de ΔC (paragraphe 4.2.3.) est insuffisante pour calculer avec précision la fonction $\Upsilon = f(T)$: en effet pour $T < 120$ K, la quantité $\Delta C = f(T)$ ne varie pas linéairement en fonction de la température ; il faut donc remettre en question la validité de la loi des états correspondants. Ceci ne peut être dû qu'à de profondes différences entre les spectres de phonons, à cause, bien sûr, de l'écart relativement grand entre les paramètres cristallins de Th C et UC ($5,34 \text{ \AA}$ et $4,96 \text{ \AA}$, respectivement), mais surtout à cause des différences entre leurs configurations électroniques (2ème modèle); puisque Th C ne possède pas de couche 5 f, on peut supposer que les liaisons hybrides 6 d - 5 f modifient sensiblement les forces interatomiques quand on passe de Th C à UC.

Toutefois, nous noterons (fig. 31) que Υ varie peu à haute température, ce qui montre que les bandes traversées par le niveau de Fermi sont larges ; cet effet est probablement lié à l'hybridation des états 5 f et 6 d [68], ce qui justifie l'absence de magnétisme, et une susceptibilité constante [2]. Ce n'est que vers 1 000 K que le coefficient Υ sera divisé par un facteur 2 [69].

Le cas de UC nous a permis de tester la méthode des états correspondants : sa validité est contestable au-dessous de 100 K, domaine où les chaleurs spécifiques s'écartent sensiblement du modèle de Debye. C'est donc avec prudence que nous l'appliquerons au cas de UN et au cas de US, pour lesquels on attend pourtant un meilleur accord : en effet, les paramètres cristallins sont plus voisins de ceux de Th N et Th S respectivement ; par ailleurs, les états 5 f sont plus localisés et participent donc moins à la liaison.

5.1.2. Mononitrure d'uranium UN.

5.1.2.1. Rappels.

Quand on passe du carbure au nitrure, la stabilisation des états 5 f fait apparaître un magnétisme de bande et des moments magnétiques localisés. Le caractère partiellement ionique de la couche 5 f de UN s'explique par le fait que l'anion azote fait obstacle au transfert d'électrons 5 f d'un atome d'uranium à un autre. Dans l'approximation de Sommerfeld, la valeur de la chaleur spécifique électronique de UN à basse température est compatible avec l'existence d'un pic de densité d'états 5 f, large d'environ 0,2 eV et traversant le niveau de Fermi [2]. Cette largeur calculée justifierait une levée de dégénérescence des états 5 f par le champ cristallin, le couplage spin-orbite, et peut-être les interactions coulombiennes.

Rappelons que UN est antiferromagnétique ($T_N = 52$ K) ; ses propriétés au voisinage de T_N rappellent celles du chrome : anomalie de résistivité, moment ordonné $0,75 \mu_B$ très inférieur au moment paramagnétique ($2,0$ à $3,2 \mu_B$), entropie de transition très faible. La différence, cependant, est que UN a une structure magnétique ordonnée de type ionique, et que la loi de susceptibilité à haute température est voisine d'une loi de Curie-Weiss : les moments magnétiques ne disparaissent pas à T_N .

Ainsi, il est d'usage de chercher une interprétation dans un modèle "ionique", avec la configuration $5f^2$ [3] ou même $5f^3$ [5], et des électrons 5 f localisés. Pour rendre compte du faible moment ordonné ($0,75 \mu_B$), Grunzweig-Genossar [3] a fait l'hypothèse que le champ cristallin octaédrique des anions décompose le multiplet $J = 4$ de la configuration $5f^2$, avec comme niveau fondamental un singulet Γ_1 : le moment ordonné serait induit par couplage par le champ

moléculaire entre Γ_1 et le premier triplet Γ_4 . Dans ces conditions, si l'on admet que les termes du 6^e ordre du champ cristallin sont négligeables devant ceux du 4^e ordre, le calcul [3] [11] conduit, dans l'approximation du champ moléculaire, à une valeur $\Delta_1 = 185$ K du "gap" entre Γ_1 et Γ_4 : le doublet Γ_3 et le triplet Γ_5 sont alors respectivement à 317 K et 714 K de Γ_1 .

Or, toutes les estimations de l'entropie magnétique (environ 1 J/mole/K) [40] [70] [71] sont très inférieures à $R \log 2$ (5,76 J/mole/K) ou $R \log 3$, ce qui, dans une hypothèse de configuration ionique, ne peut que confirmer le modèle de Grunzweig-Genossar [3] [42]. Ce modèle, qui donnait également le bon ordre de grandeur du saut de chaleur spécifique à la transition magnétique [73], prédit une anomalie de Schottky au-delà de la température de Néel, que nous avons cherché à mettre en évidence.

5.1.2.2. Analyse dans le modèle de configuration $5f^2$.

La figure 32 montre que la chaleur spécifique de Schottky, calculée dans le modèle de configuration $5f^2$ avec les précédentes valeurs des distances entre niveaux (annexe III), n'est pas conforme aux résultats expérimentaux. On ne trouve en effet pas trace du maximum de chaleur spécifique prévu vers 70 K, mais seulement une légère bosse entre 52 et 300 K.

On a cherché alors à améliorer ce modèle :

- D'abord en modifiant la distance entre les niveaux ; pour rendre compte de la position de la bosse, il faut en effet que : $\Delta_1 \simeq 450$ K. La trop faible valeur de Δ_1 , calculée par Grunzweig-Genossar [72] peut être due à l'approximation du champ moléculaire,

qui néglige les fluctuations magnétiques au-delà de T_N , et conduit donc à des valeurs de T_N surestimées, en particulier dans le cas des antiferromagnétiques [13]. La vraie valeur de Δ_1 sera obtenue en utilisant la température T'_N d'apparition d'ordre local (peut-être environ 100 K), plutôt que la température T_N observée d'apparition d'ordre à grande distance : Δ_1 sera nettement supérieur (450 K) aux valeurs calculées précédemment (200 K). Or le maximum de chaleur spécifique qui apparaît vers 170 K^{**} reste très inférieur à la valeur calculée avec $\Delta_1 \simeq 450$ K (fig. 32), même si l'on néglige la chaleur spécifique électronique.

- Ensuite, en tenant compte de l'élargissement des niveaux Γ_1 et Γ_4 qui n'ont qu'une durée de vie finie - à cause, en particulier, des interactions avec la bande de conduction.

Signalons d'ailleurs que, par diffraction inélastique de neutrons, Wedgwood [56] n'a pu déceler de pic d'absorption pour des énergies allant jusqu'à 1 000 K : précisément, avec des niveaux suffisamment élargis, la raie de résonance peut être masquée dans le fond continu. Notre calcul de chaleur spécifique de Schottky C_S pour niveaux élargis (annexe III) n'a pas permis de mettre en évidence un abaissement du maximum de C_S .

5.1.2.3. Calcul de C_M à l'aide de la résistivité magnétique.

Une tentative a été alors faite pour évaluer C_M suivant une méthode semi-empirique appliquée par Fulkerson au cas du fer [74].

^{**} Signalons que la courbe représentative de $(C_M + \gamma T)$ est légèrement différente de celle qui a été publiée [71] ; nous avons alors appliquée globalement la méthode des états correspondants à la chaleur spécifique de réseau.

En effet, la résistivité du fer ayant été analysée sous la forme de trois contributions : terme d'impuretés et de défauts, terme de phonons et terme magnétique ρ_m , il est possible d'évaluer la chaleur spécifique magnétique $C_M^*(T)$ à partir de la formule :

$$C_M^*(T) = c T \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \quad (7)$$

qui suppose essentiellement que l'entropie de désordre magnétique est proportionnelle à la résistivité ρ_m . La constante c est fixée pour le fer à la température de 1 173 K ; la chaleur spécifique magnétique $C_M^*(T)$ ainsi évaluée s'est révélée supérieure d'environ 20 à 50 %, suivant la température, à l'estimation de C_M tirée d'une analyse numérique de la chaleur spécifique du fer.

Moore [75] a appliqué la même analyse au cas de UN, dont il avait mesuré et analysé la résistivité électrique. La constante c a été fixée à partir de la valeur à 14 K de la chaleur spécifique d'ondes de spin de UN :

$$C_M(T) \simeq 37 \times 10^{-6} T^3 \quad [76]$$

Nous avons donc effectué à nouveau le calcul de Moore quant à $C_M^*(T)$ - voir figure 32 - et nous avons estimé à 600 K :

$$\begin{aligned} (\Delta H_M^*(600) &= 219 \pm 20 \quad \text{J/mole} \\ (\Delta S_M^*(600) &= 2,95 \pm 0,30 \text{ J/mole/K} \end{aligned}$$

$$(\Delta S_M^*(600) \ll R \log 2)$$

Par différence entre les valeurs de $\Delta C = C_M + \Upsilon T$ et celles de $C_M^*(T)$, nous avons calculé la variation de Υ en fonction de la température (fig. 33) : à 600 K, Υ ne vaut plus que 7,7 mJ/mole/K², en accord avec d'anciennes estimations [69].

En fait, dans ce calcul, on se heurte à deux difficultés :

- de 52 K (point de Néel) à 70 K, $\frac{\partial \rho_m}{\partial T}$ varie très rapidement, devenant même négatif ; en effet, au voisinage de T_N , le modèle précédent ne peut traduire l'effet de très fortes fluctuations de spin et ne permet pas, par conséquent, d'en déduire C_M^* (voir fig. 32). C'est en ces termes qu'Amitin [92] a tenté d'expliquer ce type de difficulté dans le cas du dysprosium.

- de 52 à 250 K, la méthode utilisée fait apparaître une chaleur spécifique C_M^* relativement élevée, mais qui ne traduit que de façon insuffisante la remontée de $\Delta C = C_M + \Upsilon T$.

La décroissance du coefficient Υ quant T augmente paraît certaine, et c'est un argument pour soutenir l'hypothèse d'une bande étroite au niveau de Fermi (annexe I). Remarquons enfin que la courbe $(C_M + \Upsilon T)$ est très sensible à la variation de température d'Einstein lors de l'application de la méthode des états correspondants. Il faut donc accueillir avec prudence les résultats numériques ; il faut rappeler aussi que C_M et C_e ne sont pas nécessairement dissociables.

En conclusion, l'analyse de la chaleur spécifique de UN montre que l'entropie de désordre magnétique est certainement très inférieure à $R \log 4$ - et même à $R \log 2$ - ce qui montre que le modèle de configuration localisée $5f^2$ ne peut expliquer le comportement magnétique de UN. Il en serait de même pour tout modèle ionique, même amélioré.

5.1.3. Monosulfure d'uranium US.

5.1.3.1. Rappels.

En premier lieu, rappelons que le monosulfure d'uranium est ferromagnétique au-dessous de 180 K ; le moment paramagnétique vaut $2,2 \mu_B$ [63] et, selon les auteurs, la température de Curie paramagnétique varie de 173 K à 185 K (cité par la réf. [36]). Enfin, les valeurs du moment à saturation à 0 °K s'échelonnent de $1,05 \mu_B$ à $1,61 \mu_B$ (cité par la réf. [36]) ; nos mesures [54] entre 20 et 180 K, avec un champ maximum de 26 600 Oe, donnent un moment de $1,36 \mu_B$ (fig. 34), tandis que, sur un monocristal, Gardner [78] a trouvé $1,55 \mu_B$.

Notons que la configuration électronique de l'uranium dans US reste un problème difficile à résoudre. Chan et Lam [5] proposent la configuration $5f^4$, c'est-à-dire celle de l'ion U^{2+} (couche 6 d presque inexistante). Une hypothèse plus couramment admise [3] est celle d'une configuration $5f^2$, en particulier par analogie avec ThS (Th tétravalent) : c'est d'ailleurs dans ce cas que la loi des états correspondants devrait s'appliquer le mieux.

Mais l'hypothèse d'une configuration purement "ionique" est en contradiction avec la forte densité d'états au niveau de Fermi.

Par ailleurs, l'ordre magnétique s'accompagne d'une distorsion rhomboédrique du réseau c.f.c., dans la direction $\langle 111 \rangle$, et d'une magnétodilatation [78], qui disparaissent sans discontinuité à 180 K ; la transformation est donc probablement du second ordre [78]. Comme, de plus, les paramètres cristallins de ThS et US sont assez différents [63], on peut exprimer quelques réserves quant à la validité de la loi des états correspondants.

5.1.3.2. Analyse de $(C_M + \gamma T)$.

La figure 35 représente les variations de $(C_M + \gamma T)$ à partir des résultats de la figure 24.

a) Tout d'abord, nous avons tenté d'évaluer $C_M(T)$ comme dérivée par rapport à T de l'énergie magnétique :

$$C_M^*(T) = \lambda M(T) \frac{dM(T)}{dT}$$

avec ($M(T)$: magnétisation spontanée par mole
($\lambda = \frac{H_m}{M}$: constante de champ moléculaire.
(

En pratique, on mesure une aimantation rémanente $M_1(T)$ sous faible champ (0,08 kOe) (fig. 34, en pointillés), après un refroidissement sous champ magnétique et une aimantation préalable à 4,2 K sous 26,6 kOe.

L'effet d'anisotropie est corrigé en transformant $M_1(T)$ par une affinité identique à celle qui permet de passer de la courbe de saturation du polycristal [54] à celle du monocristal [77].

Or la susceptibilité de US, mesurée par Raphaël [79], est représentée dans l'état paramagnétique par une fonction de Curie-Weiss :

$$\chi = 245 \times 10^{-6} + \frac{0,669}{T - 178} \text{ (uem cgs/mole)}$$

ce qui correspond à un moment paramagnétique $p = 2,31 \mu_B$ et une constante $\lambda \simeq 266 \text{ uem/mole}^{**}$. Finalement, les valeurs de $C_M^*(T)$,

****** Signalons que l'utilisation d'un modèle plus raffiné tenant compte de l'effet de champ cristallin conduit à une valeur différente de λ (paragraphe 5.1.3.4. et annexe V) : $\lambda = 163 \text{ uem/mole}$.

calculées par cette méthode, sont représentées sur la figure 35.

b) D'autre part, l'énergie libre du cristal contient un terme d'énergie magnéto-élastique, et, pour compenser ce dernier, un terme d'origine purement élastique [13]. La minimisation de cette énergie libre ΔG en fonction de la déformation [80] donne, à 0 °K, le résultat suivant :

$$G = - \frac{3}{2} [C_{44} \delta^2 + (C_{11} + 2 C_{12}) \epsilon^2] \text{ par unité de volume}$$

avec (δ : allongement relatif dans la direction d'aimantation
($\angle 111$ > ou bien angle de distorsion rhomboédrique (fig. 36 b) [78]
(ϵ : allongement relatif linéaire par magnétodilatation.

Après extrapolation (fig. 36 a) de la relation :

$$\frac{\alpha}{C_r} = \text{constante}$$

dans laquelle (α = coefficient de dilatation linéaire
(C_r = chaleur spécifique de réseau

qui est vérifiée de 180 à 300 K, nous pouvons déduire des courbes de Marples [78] la dilatation ϵ d'origine purement magnétique (fig. 36 b).

Enfin, à partir de données de la littérature, nous avons estimé :

$$\begin{aligned} (& C_{44} \simeq 22,2 \times 10^9 \text{ N/m}^2 \\ (& C_{11} + 2 C_{12} \simeq 171 \times 10^9 \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

La figure 36 c montre la variation de ΔG en fonction de la température (à 0 °K, $\Delta G \simeq -42$ J/mole). Il est alors possible d'en déduire l'entropie et la chaleur spécifique associées à cette transformation du second ordre :

$$\begin{aligned} \Delta S &= - \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \\ \Delta C_p &= T \frac{\partial (\Delta S)}{\partial T} \end{aligned}$$

qui sont représentées sur la figure 36 d.

A 180 K, $\Delta S \simeq 0,64$ J/mole/K et $\Delta C_p \simeq 0,90$ J/mole/K.

c) Il reste à calculer par différence la chaleur spécifique électronique $C_e = T \gamma(T)$. Or, à partir des données précédentes, le coefficient γ semble décroître lentement jusqu'à 25 K, puis augmenter jusqu'à dépasser de beaucoup la valeur $\gamma(0)$. En réalité, c'est le modèle décrit ci-dessus qui est insuffisant :

- l'approximation du champ moléculaire (λ constant) est très grossière, surtout à mesure qu'on approche de la température de Curie ; il faut noter d'ailleurs que la discontinuité de $M \frac{dM}{dT}$ a lieu vers $T'_c = 170$ K ;

- la première aimantation à 26,6 kOe n'est pas saturante, et lors de la mesure sous faible champ, tous les domaines ne sont pas parfaitement orientés ;

- enfin, le calcul de la chaleur spécifique associée à la distorsion du réseau est imprécis, puisque les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} ont été évaluées indirectement. Par ailleurs, cette chaleur spécifique devrait inclure une correction supplémentaire liée à la modification du spectre de phonons.

Nous avons donc abandonné cette méthode de calcul de $C_M(T)$. Mais notre ignorance de la fonction $C_e(T)$ nous empêche toujours d'évaluer avec précision l'entropie magnétique ΔS_M de US. Nous avons alors fait appel au modèle de configuration $5f^2$.

5.1.3.3. Interprétation dans l'hypothèse
d'une configuration $5f^2$.

Une estimation de ΔS_M a été donnée par Flotow [37] :

$$\Delta S_M = 8,8 \pm 0,4 \text{ J/mole/K} \approx R \text{ Log } 3$$

Nous sommes loin d'une configuration ionique ; en effet, l'entropie de transition serait de $R \text{ Log } 9$ dans le cas de U^{4+} et U^{2+} , et de $R \text{ Log } 10$ pour U^{3+} . On admet généralement, comme pour UN, que le multiplet fondamental ($J = 4$) de l'ion paramagnétique est décomposé par un champ cristallin de symétrie octaédrique [3] ; au-dessus du singulet fondamental Γ_1 , on trouve un triplet Γ_4 , un doublet Γ_3 et un triplet Γ_5 : à basse température, sous l'influence de champs magnétiques internes, le singulet acquiert un moment magnétique dû aux éléments non-diagonaux de la matrice d'échange.

Ce modèle, préconisé par Grunzweig-Genossar [72], permet de calculer l'intervalle Δ_1 entre les niveaux Γ_1 et Γ_4 , en négligeant les multiplets supérieurs, connaissant la température de Curie et le moment magnétique ordonné : à partir du moment $1,75 \mu_B$, mesuré par diffraction de neutrons [56] [82], et de $T_C = 180 \text{ K}$, notre calcul, exposé en annexe IV, a permis de déterminer un "gap" :

$$\Delta_1 = 320 \text{ K}$$

Par conséquent, nous devons attendre dans l'état paramagnétique une anomalie de chaleur spécifique de Schottky, qui aurait son maximum vers 112 K.

Ainsi, à 0°K, l'entropie associée à l'état ordonné Γ'_1 vaut $S = 0$, et, à très haute température, l'entropie associée à deux niveaux, de dégénérescences 1 et 3, vaut $R \text{ Log } 4$:

$$(S_{\infty} - S_0)_{\text{magn.}} = R \text{ Log } 4$$

Tant qu'il reste un champ d'échange, la variation d'entropie ΔS_M correspond à une chaleur spécifique magnétique. Cependant, on doit trouver purement une chaleur spécifique de Schottky (entropie $\Delta S_{\text{Sch.}}$) quand l'ordre à courte distance a complètement disparu : pour US, on est certain que la susceptibilité suit très bien une loi de Curie-Weiss au-dessus de 225 K [63].

Si l'on pose : $x = \frac{\Delta_1}{225}$ (Δ_1 exprimé en K), on peut calculer cette contribution de type Schottky [72] pour $T > 225$ K.

$$[\Delta S_{\text{Sch.}}]_{225}^{\infty} = R \text{ Log } 4 - R \left[\text{Log} (1+3 e^{-x}) + \frac{3 x e^{-x}}{1+3 e^{-x}} \right]$$

Dans ce modèle, l'entropie magnétique en-dessous de 225 K est alors :

$$(S_{225} - S_0)_{\text{magn.}} = R \text{ Log } 4 - \Delta S_{\text{Sch.}} = 9,50 \text{ J/mole/K}$$

La connaissance de la chaleur spécifique de Schottky au-dessus de 225 K (voir fig. 35), dans le cadre de cette approximation, permet alors d'estimer le coefficient Υ qui, entre 300 et 350 K, vaut sensiblement :

$$\Upsilon_{\infty} \simeq 7 \text{ mJ/mole/K}^2$$

Il est alors possible d'interpoler grossièrement la fonction décroissante $\Upsilon(T)$ entre Υ_{∞} et la valeur $\Upsilon(0) = 23,4 \text{ mJ/mole/K}^2$ obtenue à 0 °K [36].

Nous avons supposé de plus, comme Flotow [37], une légère discontinuité au point de Curie (fig. 35), justifiée :

- par la disparition du champ d'échange après 180 K,
- par la variation sensible du terme d'interaction électrons-phonons,
- enfin, par la modification de distribution des électrons au cours de la déformation du cristal, suivant $\langle 111 \rangle$; en effet, l'énergie libre associée est aussi fonction de la distance entre le niveau de Fermi et la zone de Brillouin [81].

Dans cette détermination de $\Upsilon(T)$, l'incertitude sur l'entropie électronique est estimée à $\pm 0,4$ J/mole/K.

5.1.3.4. Enthalpie et entropie magnétique.

Ayant évalué

$$C'_M = (C_M + C_e) - T \Upsilon(T)$$

et $C_M = C'_M - \Delta C_p$

- ΔC_p étant la chaleur spécifique associée à la distorsion rhomboédrique de US - nous avons calculé les intégrales :

$$\Delta H'_M = \int_{T_1}^{T_2} C'_M dT \quad \text{et} \quad \Delta S'_M = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C'_M}{T} dT$$

et leurs homologues ΔH_M et ΔS_M .

Le tableau XVII en rassemble quelques valeurs remarquables, qui sont en bon accord avec celles de Flotow [37]. L'incertitude a été évaluée en fonction de la précision des mesures de chaleurs spécifiques, mais aussi en tenant compte de l'approximation des "états correspondants" et de l'incertitude sur l'entropie électronique.

La valeur estimée de l'entropie magnétique de US est compatible avec celle calculée ci-dessus dans le modèle de configuration $5f^2$.

Tableau XVII

	$\Delta H'_M$ J/mole	$\Delta S'_M$ J/mole
$0 < T < 350 \text{ K}$	$1\,440 \pm 120$	$9,1 \pm 0,8$
$0 < T < 350 \text{ K} [36]$	967 ± 84	$6,8 \pm 0,8$
$0 < T < 350 \text{ K} [37]$	$1\,326 \pm 60$	$8,8 \pm 0,4$
$0 < T < 350 \text{ K} [93]$	$1\,463$	$9,83$
	ΔH_M J/mole	ΔS_M J/mole
$0 < T < 180 \text{ K}$	893 ± 70	$6,3 \pm 0,6$
$180 < T < 350 \text{ K}$	474 ± 40	$2,15 \pm 0,20$
$0 < T < 350 \text{ K}$	$1\,367 \pm 110$	$8,45 \pm 0,80$

5.1.3.5. Hypothèse d'une configuration $5f^4$.

L'état fondamental de l'ion U^{2+} est le multiplet 5I_4 , et on suppose un couplage de type Russel-Saunders. Gardner et Smith [77] ont alors pu rendre compte quantitativement des moments magnétiques observés : si le niveau Γ_5 devient fondamental en présence du champ cristallin, le moment ordonné vaut $1,50 \mu_B$ et le moment paramagnétique $2,12 \mu_B$, en accord convenable avec les valeurs expérimentales. Flotow [37] explique alors aisément que son entropie ($8,8 \text{ J/mole/K}$) soit voisine de :

$$R \log 3 = 9,13 \text{ J/mole/K}$$

en supposant que Γ_5 soit situé très en-dessous de Γ_4 , Γ_3 et Γ_1 .

Cette hypothèse a été défendue par Chan et Lam [5] : leur modèle, qui fait intervenir un mélange des multiplets par le champ cristallin et un fort couplage spin-orbite, a permis d'ajuster les valeurs de la susceptibilité paramagnétique, grâce au choix d'un rapport convenable entre les termes du 4^e et du 6^e ordre, dans le potentiel de champ cristallin. Ils obtiennent alors un "gap" de 1 544 K entre Γ_5 et Γ_4 , tandis que Gardner [77], négligeant les termes du 6^e ordre, trouvait une distance de 475 K entre Γ_5 et Γ_3 , le triplet Γ_4 étant à 633 K de Γ_5 .

Or, bien que ce modèle puisse expliquer un certain nombre de propriétés (en ajustant quelques paramètres), il est difficilement compatible avec la valeur du rayon atomique de l'uranium, qui est caractéristique, dans US, d'un ion U^{4+} [83]. L'ion U^{2+} n'a encore été observé dans aucun composé : on ne connaît que des hexa-, penta-, tétra-, et tri-chlorures d'uranium.

De plus, l'étude des sulfures mixtes $U_x Th_{1-x} S$ a montré que l'ordre magnétique disparaît pour $x_c = 0,43$, tandis que l'existence d'une configuration $5f^4$ laisserait prévoir une concentration critique x_c très faible :

- $x_c = 0$ dans un modèle de champ moléculaire,
- $x_c \simeq 0,15$ dans le modèle de de Gennes [84].

En effet, dans le cas d'une configuration $5f^2$, le moment magnétique de Γ_1 est induit, alors que le triplet fondamental Γ_5 de la configuration $5f^4$ possède un moment propre.

5.1.4. Sulfures mixtes $U_x Th_{1-x}S_2$

L'application à ces composés du modèle de champ moléculaire de US (même constante λ , même "gap" $\Delta_1 = 320$ K) conduit à des températures de Curie (annexe IV)

$$\begin{array}{ll} (& T_c^* = 137 \text{ K} & \text{pour } x = 0,82 \\ (& \\ (& \\ (& T_c^* = 76 \text{ K} & \text{pour } x = 0,61 \\ (& \end{array}$$

qui sont supérieures aux valeurs réelles. Dans ces conditions, l'aimantation deviendrait nulle - et l'ordre magnétique disparaîtrait - pour $x_c = 0,56$ (annexe IV), alors que nous avons observé $x_c = 0,43$.

Nous calculons également des moments ordonnés de $1,50 \mu_B$ (par atome de métal) pour $x = 0,82$ et $0,70 \mu_B$ pour $x = 0,60$. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs mesurées par diffraction de neutrons [56] : $1,4 \pm 0,4 \mu_B$ et $1,0 \pm 0,4 \mu_B$ respectivement. Mais elles sont supérieures à celles mesurées par aimantation ($1,03$ et $0,52 \mu_B$ respectivement) : la différence peut être attribuée, comme pour US, à une polarisation antiferromagnétique des électrons de conduction.

L'accord est donc relativement satisfaisant, bien que ce calcul soit très approché : on peut en particulier supposer que l'écart entre les niveaux Γ_1 et Γ_4 n'est pas nécessairement conservé quand on introduit des atomes de thorium en substitution.

La question se pose à présent de savoir si l'anomalie de Schottky, qui est attendue vers 110 K dans US, apparaîtra dans les sulfures mixtes avec un coefficient de pondération égal à la concentration x .

5.1.4.1. Sulfure mixte $x = 0,82$.

La figure 37 montre que la chaleur spécifique C_M^* , calculée comme pour US à partir des courbes d'aimantation (en pointillés, fig. 34), ne peut pas raisonnablement permettre de calculer C_e dans le domaine ferromagnétique. C'est donc la fonction décroissante $\Upsilon(T)$ que l'on a estimée par analogie avec US, de sorte que, vers 300 K, Υ ne vaudrait plus que 6 mJ/mole/K^2 .

En négligeant la contribution éventuelle de distorsion du réseau, pour laquelle nous manquons d'informations, nous obtenons alors une estimation à 350 K de l'enthalpie et de l'entropie magnétique :

$$\Delta H_M = 955 \pm 120 \text{ J/mole}$$

$$\Delta S_M = 7,5 \pm 0,8 \text{ J/mole/K}$$

soit environ 80 % des valeurs correspondantes de US.

Or, après T_c , la forme de $C_M + C_e$ fait penser à une anomalie de Schottky : si l'on représente (fig. 37) la chaleur spécifique de Schottky, calculée avec $\Delta_1 = 320 \text{ K}$, on voit que cette hypothèse n'est pas dépourvue de sens.

5.1.4.2. Sulfure mixte $x = 0,61$.

La figure 38 montre que l'anomalie de Schottky, si elle existe, est très atténuée, en comparaison de l'anomalie attendue. En évaluant une fonction décroissante $\Upsilon^*(T)$ telle que $\Upsilon \simeq 5 \text{ mJ/mole/K}^2$ à 300 K, nous trouvons :

$$\Delta H_M(350) = 400 \pm 90 \text{ J/mole}$$

$$\Delta S_M(350) = 3,8 \pm 0,6 \text{ J/mole/K}$$

soit environ 40 % de l'entropie magnétique de US.

Ce résultat peut s'interpréter par un élargissement des niveaux dans ce composé, ou bien en faisant l'hypothèse que le modèle "ionique" de US est mis en défaut. D'autre part, nous avons peut-être négligé à très basse température une contribution magnétique incluse dans le terme linéaire χT particulièrement important ; en effet, l'aimantation rémanente (fig. 34) de ce composé décroît très rapidement à 4 K - autrement dit $\frac{d\sigma}{dT}$ est très grand en valeur absolue - ce qui se traduit par un terme magnétique C_M très élevé : dans ces conditions, on augmenterait ΔS_M d'environ 1 J/mole/K.

5.1.4.3. Les sulfures mixtes $x = 0,443$ et
 $x = 0,25$

Pour le premier composé (fig. 39), on observe une forte anomalie dont le maximum est situé vers 150 K et qui est peut-être une anomalie de Schottky.

Pour le composé $x = 0,25$ (fig. 38), on ne peut rejeter l'hypothèse qui a été formulée pour US, mais la précision des mesures ne permet pas une conclusion nette.

5.1.4.4. Conclusion sur les sulfures mixtes.

En conclusion on n'observe pas sur l'ensemble des sulfures mixtes d'anomalie de Schottky d'amplitude proportionnelle à x et de maximum situé à 112 K. On observe des anomalies dont la position et la largeur varie avec x ; le champ cristallin doit donc varier fortement avec la composition x , ce qui a été observé dans la solution solide $(Ce_x Th_{1-x}) Al_3$ [95]. Les anomalies observées sont nettement plus étalées en température que celles données par le calcul, ce qui est sans doute dû aux différents types d'environnement et donc de champ cristallin autour des différents sites uranium. L'entropie associée à ces anomalies, difficile à évaluer, est compatible avec celle du modèle 5 f⁴ en présence de champ cristallin, mais ne permet pas véritablement de confirmer ce modèle.

5.1.5. Carbonitrures d'uranium.

Pour les deux composés $x = 0,81$ et $x = 0,59$, la courbe représentative de ΔC (fig. 40) fait apparaître un maximum vers 220 K, qui peut être sujet à caution, surtout pour $UC_{0,19}N_{0,81}$. En effet, il faut rappeler que les chaleurs spécifiques de réseau sont imprécises (θ_E inconnu) et ont été calculées à partir de celles des composés UN et UC : on se souvient que, pour UC, la méthode des états correspondants s'appliquait médiocrement avec Th C.

On a montré aux paragraphes 5.1.1. et 5.1.2. que les structures électroniques de UC et de UN ne pouvaient pas être décrites par un modèle de configuration localisée $5f^2$. Il en est certainement de même pour les carbonitrures d'uranium. Les deux composés étudiés sont paramagnétiques à toute température [2], et il est probable que, comme pour UC, la différence ΔC soit purement une chaleur spécifique électronique C_e : le coefficient γ est pratiquement constant de 0 à 200 K, et décroît ensuite, ce qui laisse supposer une largeur de bande de quelques centièmes d'eV, comparable à la distance entre "niveaux" : on a donc certainement un spectre continu d'énergies.

5.2. Les états électroniques 5 f : états ioniques ou bandes ?

Nous avons présenté au chapitre 1 les deux modèles auxquels nous étions a priori confrontés : états 5 f localisés ou itinérants.

Nos mesures de chaleurs spécifiques électroniques prouvent que ces états sont itinérants : en effet, elles traduisent la présence de bandes très étroites au niveau de Fermi, qui ne peuvent être que 5 f si l'on compare ces densités d'états aux densités calculées.

Toutefois, l'approximation des états localisés, plus facile à mettre en équations et à exploiter numériquement, peut constituer une approximation de base si l'élargissement est faible devant la distance des niveaux de champ cristallin de la configuration 5 f : cet élargissement est traité en perturbation : Le modèle de Schrieffer-Wolf [85] [86], qui opère une transformation canonique de l'Hamiltonien d'Ander-

son, s'applique au cas où l'élargissement est dû à l'hybridation des niveaux f indépendants avec la bande de conduction.

5.2.1. Examen des cas particuliers.

L'ensemble de nos expériences montre que la validité du modèle localisé croît quand on passe des carbures aux nitrures, puis aux sulfures.

Pour UC, la constance du paramagnétisme et de la chaleur spécifique électronique, quand la température varie, est un argument essentiel pour affirmer que le niveau de Fermi est situé sur une bande 5 f - 6 d relativement large ($\Delta E > 0,5 \text{ eV}$ [2]).

Pour UN, seul le modèle d'ions U^{4+} , avec champ cristallin, de Grunzweig-Genossar [3] [72] permet de minimiser le saut de chaleur spécifique à T_N , mais l'entropie magnétique totale (à 600 K), reste inférieure à $R \log 2$, ce qui infirme apparemment l'hypothèse. La décroissance de γ suggère un modèle de bande étroite (δE est de l'ordre de quelques centièmes d'eV), mais notre modèle amélioré de chaleur spécifique de Schottky (niveaux élargis) s'est révélé insuffisant.

Pour US, la valeur relativement élevée des distances entre atomes d'uranium permet de supposer que les passages d'électrons f de site à site seront plus rares, et donc que les bandes seront plus étroites. C'est ce qui explique le succès du modèle ionique utilisé, confirmé d'ailleurs par l'étude du sulfure mixte $x = 0,82$.

L'étude des sulfures mixtes de plus faible concentration x en uranium montre les insuffisances du modèle d'électrons localisés :

- d'une part, le champ cristallin qui agit sur les sites uranium peut être modifié par la présence d'atomes de thorium,

- mais d'autre part, il faut certainement envisager un élargissement des niveaux (paragraphe 5.2.2.).

5.2.2. Mécanismes d'élargissement des niveaux.

- Nous noterons essentiellement l'hybridation avec la bande de conduction et l'hybridation $5f - 5f$, responsables des valeurs élevées de Υ ; dans le cas de la seconde hybridation, la statistique de Maxwell-Boltzmann n'est même pas applicable aux ions uranium.

- Il y a aussi certainement résonance des niveaux de champ cristallin avec les fréquences optiques des phonons (ce qui diminue encore le degré de validité de la loi des états correspondants). En effet, la variation dans le temps des distances anions-cations entraîne des fluctuations de la distance ΔE ; et les interactions entre phonons et niveaux ioniques sont amplifiées dans le cas où leurs énergies respectives sont comparables, comme dans les composés que nous avons étudiés.

Pour le niveau fondamental Γ_1 , l'élargissement se fait essentiellement par les mécanismes de bandes. Pour les niveaux supérieurs, l'interaction avec les phonons est probablement importante. La largeur de bande est de l'ordre de quelques centièmes d'eV (voir l'annexe I et la figure 41).

- Rappelons enfin que, pour les sulfures mixtes, la multiplicité des environnements possibles de charges autour de chaque atome d'uranium engendre une distribution statistique d'effets de champ cristallin, qui se traduit globalement par un élargissement.

5.2.3. Maximum de Υ dans les $U_x Th_{1-x} S$.

Les phénomènes de bandes sont confirmés, et particulièrement remarquables dans le cas des $U_x Th_{1-x} S$, où Υ est maximum

à la concentration critique $x_c = 0,43$. L'explication la plus simple est liée au mécanisme de Stoner :

- $x < 0,43$: La densité d'états ρ_f croît avec x , dans l'état paramagnétique
- $x = 0,43$: la condition de Stoner est réalisée ; le ferromagnétisme de bande apparaît
- $x > 0,43$: le champ moléculaire sépare les bandes de spins opposés, de part et d'autre du niveau de Fermi ; on voit donc décroître la densité d'états.

En fait, le modèle est insuffisant dans un large intervalle de concentrations autour de x_c : du côté paramagnétique, des ondes de spin amorties et de basse fréquence, de durée de vie relativement longue (paramagnons), introduisent un champ d'échange supplémentaire avec les électrons, en particulier au voisinage du niveau de Fermi. Le calcul montre que ce couplage augmente la masse effective des électrons [16] [52], et que la chaleur spécifique électronique diverge comme $\log(\chi(0))$ à la concentration critique [87] [88] [89]. La divergence n'est pas observée dans les alliages, à cause des fluctuations de concentration, mais ces effets amplifient certainement le mécanisme de Stoner.

Rappelons enfin que nous n'avons pas pu confirmer l'existence d'une contribution de désordre magnétique dans le terme linéaire γT (cf. paragraphe 5.1.4.2.), prévue par la théorie des amas que nous avons appliquée à $U_{0,25}Th_{0,75}S$.

5.2.4. Minimum de résistivité dans les $U_x Th_{1-x}S$

Si l'on se réfère aux courbes de Griveau [21], on note un minimum de résistivité pour toutes les compositions inférieures à 60 % : ce phénomène, observé également dans les alliages Ce-Al, est caractéristique de l'effet Kondo, qui résulte de l'interaction d'échange des moments magnétiques localisés avec les spins du nuage électronique. On ne peut expliquer ce phénomène avec un niveau Γ_1 fondamental, le moment étant nul quand x est inférieur à 43 % : il faut alors supposer un élargissement par hybridation [85], ou bien une interaction d'échange entre électrons de conduction et moments magnétiques des amas, puisque nos alliages sont riches.

Cette interaction doit être de type antiferromagnétique [85], ce qui est confirmé par la différence entre le moment magnétique mesuré par diffraction de neutrons, et le moment déduit des mesures d'aimantation (voir tableau de l'annexe IV).

CONCLUSION.

Nous avons mis au point un calorimètre dont la précision est de l'ordre de 1 % entre 1,5 et 300 K, et qui a permis l'obtention d'un grand nombre de résultats expérimentaux concernant les carbures, nitrures, sulfures d'uranium et de thorium : Th C, Th N, Th S, $U_x Th_{1-x} S$, $UC_{1-x} N_x$.

Ce dispositif nous a permis également d'étudier le composé radioactif Pu_2C_3 (voir annexe V).

On sait que deux modèles étaient en balance pour les composés métalliques d'actinides :

- un modèle de type terres rares à électrons 5 f localisés, en configuration $5f^2$;
- un modèle d'électrons itinérants en bande hybride 5 f - 6 d, qui peut se découpler magnétiquement.

Les chaleurs spécifiques des composés d'uranium ont été calculées par la méthode des états correspondants, et analysées numériquement dans le cadre du premier modèle.

Les résultats de ce travail prouvent que le premier modèle ne décrit pas correctement les phénomènes dans le cas des carbures et nitrures ; mais on ne peut le rejeter en première approximation dans le cas des sulfures, où il explique la plupart des données magnétiques.

Une amélioration de ce modèle consisterait à tenir compte de l'élargissement des niveaux d'énergie de la couche 5 f par hybridation de la bande de conduction, et peut-être par des interactions avec les phonons optiques. L'élargissement du niveau fondamental explique les fortes chaleurs spécifiques électroniques observées.

Mais dans le cas des carbures et nitrures, cet élargissement est trop grand pour être traité comme une perturbation ; il faut envisager le second modèle.

Cette étude a permis en outre d'approfondir différents thèmes :

- les amas magnétiques du sulfure mixte à 25 % d'uranium,
- les paramagnons au voisinage de la concentration critique d'apparition du ferromagnétisme dans les sulfures $U_x Th_{1-x} S$,
- la validité de la méthode des états correspondants.

Nous avons également tenté de séparer les contributions magnétiques et électroniques de la chaleur spécifique, mais il est probable que ces termes ne sont pas dissociables.

L'étude des chaleurs spécifiques ne peut plus se prolonger beaucoup. Il faudrait sans doute systématiser les expériences de diffraction inélastique des neutrons, ce qui devrait donner directe-

ment les distances entre niveaux. On pourrait aussi envisager l'étude de sulfures mixtes dilués en uranium, pour vérifier que Γ_1 est bien l'état fondamental.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] Y.A. ROCHER
Thèse, Paris (10 avril 1962)

- [2] C.H. de NOVION
Thèse, Orsay - Rapport CEA-R-4113 (1970)

- [3] J. GRUNZWEIG-GENOSSAR et al.
Phys. Rev., 173, n° 2 (Sept. 1968)

- [4] H. ADACHI et J. IMOTO
J. Nucl. Sc. and Tech., 6, 371 (1969)

- [5] S.K. CHAN et D.J. LAM
Proc. of the 4th Internat. Conf. on Plutonium and
other actinides, Santa Fe, N.M. (oct. 1970), p. 219

- [6] H.H. HILL,
ibid., p. 2

- [7] P. COSTA et R. LALLEMENT
J. Phys. Chem. Solids, 25, 559 (1964)

- [8] P.G. de GENNES
C.R. Acad. Sc., Paris (1958), 247, 1836

- [9] N.A. CURRY
Proc. Phys. Soc., 86, 1193 (1965)

- [10] H.A. BETHE
Ann. Physik, 3, 133 (1929)

- [11] K.R. LEA, M.J.M. LEASK et W.P. WOLF
J. Phys. Chem. Solids, 23, 1831 (1962)

- [12] G.T. TRAMMEL
Phys. Rev., 131, n° 3, p. 932 (1963)

- [13] A. HERPIN
Théorie du magnétisme - Ed. P.U.F. (Paris, 1968)

- [14] E. DANIEL et J. FRIEDEL
Localized states in dilute alloys, in "Low temperatures physics", part B, 1052, parag. 10.1

- [15] K. KREBS
Phys. Letters, 6, n° 1, 31 (1963)

- [16] S. DONIACH et S. ENGELSBERG
Phys. Rev. Letters, 17, n° 14, 750 (1966)

- [17] K.P. GUPTA et al.
J. Phys. Chem. Solids, 25, 73 (1964)

- [18] R. PASCARD
4th Plansee Seminar (1962)

- [19] F. ANSELIN
Rapport CEA-R-2988 (1966)

- [20] J.P. MARCON
Rapport CEA-R-3919 (1969)

- [21] B. GRIVEAU, J.P. MARCON et J.P. GATESOUBE
A paraître (J. Inorg. Nucl. Chem., 1972)

- [22] R.R. CONTE
Thèse, Orsay (1964)

- [23] J. BONNEROT
Rev. Phys. Appl., 1, 61 (mars 1966)

- [24] R. CAUDRON et al.
J. Phys. Chem. Solids, 31, 291 (1970)

- [25] J. DANAN et R.R. CONTE
Note CEA n° 954 (juin 1968)

- [26] J.A. LEE et al.
Proc. Roy. Soc. London, A 317, 303 (1970)

- [27] S. PETERSON
Report ORNL-4503, vol. 2, 64 (1970)

- [28] C.H. de NOVION et P. COSTA
C.R. Acad. Sc. Paris, 270, ser. B, 1415 (1970)

- [29] E.K. STORMS
in "The refractory carbides" (Acad. Press, N.Y.,
1967), pp. 160-176

- [30] T. SATOW et S. TAMAKI
J. Nucl. Sc. and Tech., 6, 1 (janv. 1969)
- [31] D. OSBORNE et E.F. WESTRUM, Jr.
J. Chem. Phys., 21, 1884 (1953)
- [32] M. TETENBAUM
J. Appl. Phys., 35, n° 8, 2468 (1964)
- [33] V.I. CHECHERNIKOV et al.
Soviet Phys. JETP, 27, n° 6, 921 (1968)
- [34] H. FURUYA
Jap. J. Appl. Phys., 7, 779 (1968)
- [35] F. de KEROULAS
Communication personnelle
- [36] E.F. WESTRUM Jr. et al.
J. Chem. Phys., 48, n° 1, 155 (1968)
- [37] H.E. FLOTOW et al.
J. Chem. Phys., 55, n° 2, p. 880 (1971)
- [38] A.E. AUSTIN et A.F. GERDS
Rapport BMI 1272, UC 25, Metallurgy and Ceramics (1958)
- [39] A. PADEL et C.H. de NOVION
J. Nucl. Mat., 33, 40 (1969)
- [40] E.F. WESTRUM Jr. et C.M. BARBER
J. Chem. Phys., 45, n° 2 (15 july 1966)

- [41] E.F. WESTRUM et al.
in "Adv. in thermophys. prop. at extreme temperatures and press!" (A.S.M.E., N.Y., 1965), p. 156

- [42] J.D. FARR et al.
ibid., p. 162

- [43] R.J.L. ANDON et al.
Trans. Faraday Soc., 60, n° 498, part 6, 1030 (1964)

- [44] C.H. de NOVION et al.
C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 457 (1966)

- [45] C.H. de NOVION et al.
Phys. Lett., 19, n° 6, p. 455 (1965)

- [46] J.B. HARNESS et al.
Brit. J. Appl. Phys., 15, 963 (1964)

- [47] S. ARONSON et A.B. AUSKERN
J. Chem. Phys., 48, n° 4, 1760 (1968)

- [48] G.F. HARDY et J.K. HULM
Phys. Rev., 93, n° 5, 1004 (1954)

- [49] P.D. SHALEK
J. Am. Cer. Soc., 46, n° 4, 155 (avr. 1963)

- [50] K. SHRÖDER
J. Appl. Phys., 32, n° 5, 880 (1961)

- [51] N.M. WOLCOTT et R.L. FALGE, Jr.,
J. low temp. phys., 2, n° 3, 329 (1970)

- [52] W.F. BRINKMAN et al.
J. Appl. Phys., 39, n° 2, 547 (fév. 1968)
- [53] A. HAHN et E.P. WOHLFARTH
Helv. Phys. Acta, 41, 857 (1968)
- [54] Y. GUERIN, R. FRUCHART et C.H. de NOVION
Communication personnelle
- [55] C.G. ROBBINS et al.
Phys. Rev. Lett., 22, n° 24, 1307 (1969)
- [56] A. WEDGWOOD
Communication personnelle
- [57] G.W. LEHMAN
Phys. Rev., 117, n° 6, 1493 (1960)
- [58] A. BERTON
Thèse, Grenoble (1967)
- [59] R. COLELLA et al.
Phys. Stat. Sol., 36, 135 (1969)
- [60] E.H.P. CORDFUNKE et R.P. MUIS
J. Nucl. Mat., 42, 233 (1972)
- [61] A. de COMBARIEU et al.
C.R. Acad. Sc., 256, gr. 5, 5518 (1963)
- [62] L.J. GRAHAM et R. CHANG
International Symposium, Boulder : "Compounds of
interest in nuclear reactors technology", p. 409
(Ed : Waber, Chiotti et Miner, AIME, août 1964).

- [63] M. ALLBUTT et al.
ibid., p. 65
- [64] H.A. WILHELM et P. CHIOTTI
Trans. Am. Soc. Met., 42, 1295 (1950)
- [65] C.H. de NOVION et P. COSTA
J. Phys., 33, n° 2-3, 257 (1972)
- [66] L.F. BATES et P.B. UNSTEAD
Brit. J. Appl. Phys., 15, 543 (1964)
- [67] J. FRIEDEL
Phys. Chem. Solids, 1, 175 (1956)
- [68] E. GALLEANI D'AGLIANO et al.
"Rare earths and actinides", Durham symposium
(juillet 1971) - The Inst. of Physics, London-Bristol,
p. 69
- [69] C. AFFORTIT
High temperatures - high pressures, 1, 27 (1969)
- [70] J.F. COUNSELL et al.
Trans. Far. Soc., 62, 1736 (1966)
- [71] J. DANAN et al.
Sol. St. Comm., 10, n° 9, 775 (1972)
- [72] J. GRUNZWEIG-GENOSSAR
Sol. St. Comm., 8, 1673 (1970)
- [73] C.H. de NOVION
C.R. Acad. Sc. Paris, 273, série B, 26 (1971)

- [74] W. FULKERSON et al.
J. Appl. Phys., 37, n° 7, 2639 (1966)
- [75] J.P. MOORE et al.
J. Am. Cer. Soc., 53, n° 2, 76 (1969) ;
Rapport ORNL - 4370, p. 26
- [76] J.O. SCARBROUGH et al.
Phys. Rev., 176, 666 (1968)
- [77] W.E. GARDNER et T.F. SMITH
11th Conf. on low temp. phys., St-Andrews, vol. 2,
1377 (1968)
- [78] J.A.C. MARPLES
J. Phys. Chem. Solids, 31, n° 11, 2431 (1970)
- [79] G. RAPHAEL
Thèse, Orsay (1969) - Rapport CEA-R-3912 (1969)
- [80] R. GEORGES
Thèse, Grenoble (1969)
- [81] H. JONES
Proc. Roy. Soc. (London), 240, 321 (1957)
- [82] A. WEDGWOOD
Durham symposium (op. cit.), p. 168
- [83] M. ALLBUTT et R.M. DELL
J. Inorg. nucl. chem., 30, 705 (1968)

- [84] P.G. de GENNES et al.
J. Phys. Chem. Solids, 11, 105 (1959)
- [85] B. CORNUT et B. COQBLIN
Durham symposium (op. cit.), p. 186
- [86] B. COQBLIN et J.R. SCHRIEFFER
Phys. Rev., 185, 847 (1969)
- [87] J.R. SHRIEFFER
J. Appl. Phys., 39, 642 (1968)
- [88] P. LEDERER et D.L. MILLS
Phys. Rev. Lett., 20, 1036 (1968)
- [89] S. ENGELSBERG et al.
Phys. Rev. Lett., 20, 1040 (1968)
- [90] P. FULDE et A. LUTHER
Phys. Rev., 170, 2, 570 (1968)
- [91] J. FRIEDEL
J. Phys. Rad. 23, 692 (1962)
- [92] E.B. AMITIN et al.
Sov. Phys. - Sol. St., 12, n° 3, 599 (1970).
- [93] J. DANAN et al.
Durham Symposium (op. cit.) p. 176
- [94] M. MOSTOLLER
Phys. Rev. B, 5 (1972), p. 1260
- [95] K.H.J. BUSCHOW et al.
Phys. Rev. B, 3 (1971), p. 1662

ANNEXE I

VARIATION DE Υ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS UNE BANDE ETROITE 5 f.

Soit une bande 7 s , dont nous supposons la densité d'états $g(E)$ constante sur un large domaine d'énergie (comme pour les composés de thorium) :

$$g(E) = A$$

Un bande étroite 5 f se superpose à la précédente au voisinage du niveau de Fermi E_F : le maximum de densité d'états correspond aux valeurs élevées de Υ que nous avons observées pour UN, US ou UC. Pour simplifier, nous la supposons parabolique :

$$g(E) = C - B(E - E_0)^2$$

si E_0 est l'abscisse du sommet (par translation, l'origine des énergies peut être placée en E_0).

L'effet de la température est représenté par la fonction de Fermi, qui, en plus, doit tenir compte du déplacement du niveau de Fermi avec la température :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F(T)}{kT}\right)}$$

Ces fonctions sont liées par la relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(E) g(E) dE = \int_{-\infty}^{E_F(0)} g(E) dE$$

qui traduit l'invariance du nombre total d'états.

Enfin, Υ se calcule à partir de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$:

$$\Upsilon = \frac{1}{T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E f(E) g(E) dE \right]$$

Nous n'avons étudié en fait qu'un cas particulier :

1° E_F correspond au sommet de la bande f :
 $E_F = E_0 = 0$, ce qui justifie, en première approximation, l'hypothèse suivante :

2° $E_F(T) = E_F(0)$.

Dans ces conditions, si nous exprimons E en degrés K, nous limiterons l'intégration entre - 1 000 K et + 1 000 K. Nous obtenons alors :

$$\Upsilon(T) = \frac{\mathcal{N}_{k_B}}{T^3} \int_{-1000}^{+1000} \frac{E^2 (A + C - BE^2) \exp\left(\frac{E}{T}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{E}{T}\right)\right]^2} dE$$

Application au cas de nos composés (en particulier de UN) :

Nous avons reporté sur la figure 41 la variation avec la température du coefficient $\Upsilon(T)$ en mJ/mole/K^2 , avec $A = 0,66$ états/eV (valeur pour Th N), et C fixé par $\Upsilon(0) = 49,6$ mJ/mole/ K^2 (valeur pour UN). Quatre courbes sont représentées, correspondant aux largeurs suivantes du pic de densité d'états 5 f : 440, 200, 100, 50 K. Ces courbes sont comparées avec la fonction $\Upsilon(T)$ que nous avons estimée pour UN (cf. paragraphe 5.1.2.3. et fig. 33) de manière malheureusement très grossière. On voit que la largeur du pic 5 f est de l'ordre de 100 K (ou peut-être 200 K). La densité d'états de la bande large semble supérieure à celle de Th N (la bande 5 f ne se limite pas à un seul pic de densité d'états) ; mais la valeur de Υ que nous avons estimée à haute température pour UN est probablement trop élevée, en particulier à cause de la chaleur spécifique de réseau anharmonique que nous avons négligée.

ANNEXE II

Programme d'exploitation des mesures

```

DIMENSION TITRE(12),TX(3),TY(5),CSURT(40),BB(3),S(99),CONTR(50),
1RTT(436),T(250),C(250),TTT(436),T1(1)0,RT(23),TT(23),C1(23),TA(25
20),CA(250),H(99),ALUCO(36),Q(40,5),CSURT(40),PLACO(40),T2(40),TX1(
33),TY1(5),F(99),X(250),XA(250)
EXTERNAL CALC
COMMON/JD/T2,BB,Q,M
AMASS=0.
C DEFINITION D'UNE ECHELLE DE TEMPERATURE DE 1 A 310 K
T1(1)=1.
DO16 J=2,19
16 T1(J)=T1(J-1)+.5
DO17 J=20,39
17 T1(J)=T1(J-1)+1.
DO18 J=40,64
18 T1(J)=T1(J-1)+2.
DO19 J=65,110
19 T1(J)=T1(J-1)+5.
READ(5,3000)(TX(I),I=1,3),(TY(I),I=1,5)
READ 3000, (TX1(I),I=1,3),(TY1(I),I=1,5)
C LECTURE DE LA TABLE D'ETALONNAGE DU THERMOMETRE DE GERMANIUM
CALL RPSLDI(K)
READ(5,20)(RTT(I),TTT(I),I=1,K)
C TABLES DE COEFFICIENTS POUR TROIS SOMMES DE POLYNOMES DE LEGENDRE:
C 1) THERMOMETRE DE PLATINE
C 2) ALUMINIUM PUR
C 3) PORTE-ECHANTILLON
READ(5,55)ND,RI,RF
ND1=ND+1
READ 901,(PLACO(I),I=1,ND1)
READ 901,(ALUCO(I),I=1,36)
37 READ 901,(CONTR(I),I=1,50)
IF(AMASS.EQ.99.)GOTO12
C BLOC DE DONNEES GLOBALES POUR UN ECHANTILLON
15 M=0
12 READ (5,5000) ((TITRE(I),I=1,12),AMASS)
IF(AMASS.GE.99.)GOTO37
WRITE(6,1001)(TITRE(I),I=1,12)
IF(AMASS)23,21,22
22 CALL RPSLDE(EMCA)
C TRAITEMENT DES DONNEES POUR UNE SERIE DE POINTS
1 CALL RPSLDE(AN,DT,VCSOND,RE,CCH,UCH,THERMO)
IF(AN.EQ.100.)GOTO12
IF(AN)22,6,4
4 N=IFIX(AN)
TH=ABS(THERMO)
ITH=IFIX(TH)
READ(5,900)(RT(I),I=1,N)
C CORRECTION LIEE A L'IMPEDANCE D'ENTREE DU VOLTMETRE
DO60 I=2,N
60 RT(I)=(1.+19E-3)/(VCSOND*(1.+RE*1E-5)/RE/RT(I)-1E-5)
WRITE(6,2002)ITH
IF(THERMO)3,3,80
C INTERPOLATION DANS LA TABLE DU THERMOMETRE DE GERMANIUM
3 DO200 J=2,N
DO100 J=2,K
IF (RT(J)-RTT(I)) 100,35,35
35 RAPOR=(RTT(I)-RT(J))/(RTT(I)-RTT(I-1))
EPS=RAPOR*(TTT(I)-TTT(I-1))
TT(J)=TTT(I)-EPS
GO TO 200

```

```

100 CONTINUE
200 CONTINUE
   GO TO 30
80 DO500 J=2,N
   U=(2.*RT(J)-RI-RF)/(RF-RI)
500 TT(J)=EXP(ALISS(ND,U,PLACO))
30 CKHP=1.
   IF(UCH-300.)70,71,71
71 CKHP=10.
   IF(UCH-3000.)70,72,72
72 CKHP=100.
70 CCH=CCH*(1.+1E-3/CKHP)*1E-5
   NO=11
   IF(N-21)9,7,25
9 N1=N-1
C CAS DU CHAUFFAGE CONTINU SANS DERIVE DE TEMPERATURE
DO5J=4,N1
PENTE=2.*DT/(TT(J+1)-TT(J-1))
C1(J)=PENTE*(CCH*CCH*(1.+19E-3/CKHP)/(CCH*1E3/UCH-1E-5/CKHP)+RT(J)
1*1E-12*VCSOND*VCSOND/RE/RE)
WRITE(6,2000)TT(J),C1(J)
M=M+1
C(M)=C1(J)
X(M)=C(M)
T(M)=TT(J)
U=(2.*T(M)-321.)/319.
C(M)=C(M)-EXP(ALISS(49,U,CONTNR))-EMCA*EXP(ALISS(35,U,ALUCO))
5 C(M)=C(M)/AMASS
   GO TO 1
C CAS DU CHAUFFAGE CONTINU AVEC DERIVES AVANT ET APRES
25 IF(ITH.LT.3000)GOTO13
   NO=13
   GOTO13
7 NO=NO+1
13 P0=(TT(NO+1)-TT(NO-1))/2./DT
   P1=(TT(9)-TT(2))/6./DT
   P2=(TT(21)-TT(15))/6./DT
   CC=(CCH*CCH*(1.+19E-3/CKHP)/(CCH*1E3/UCH-1E-5/CKHP))/(P0-(P2-P1)*
1TT(NO)-TT(5))/(TT(18)-TT(5))-P1)
   M=M+1
   C(M)=CC
   X(M)=C(M)
   T(M)=TT(NO)
   WRITE(6,2000)T(M),C(M)
   U=(2.*T(M)-321.)/319.
   C(M)=C(M)-EXP(ALISS(49,U,CONTNR))-EMCA*EXP(ALISS(35,U,ALUCO))
   C(M)=C(M)/AMASS
   NNO=N-NO
   IF((ITH.GT.1000).AND.(NNO.EQ.9))GOTO7
   IF(ITH.GT.1000)GOTO1
   IF(NNO-11)1,7,7
C CLASSEMENT DES RESULTATS DANS LE SENS DES TEMPERATURES CROISSANTES
6 DO90 I=2,M
93 IF(T(I)-T(I-1))92,90,90
92 TA(I-1)=T(I)
   TA(I)=T(I-1)
   T(I-1)=TA(I-1)
   T(I)=TA(I)
   CA(I-1)=C(I)
   CA(I)=C(I-1)
   C(I-1)=CA(I-1)
   C(I)=CA(I)
   XA(I-1)=X(I)
   XA(I)=X(I-1)
   X(I-1)=XA(I-1)
   X(I)=XA(I)
   I=I-1

```

```

GOTO93
90 CONTINUE                                - 101 -
WRITE (6,6000) (TITRE(I),I=1,12)
WRITE(6,902)
DO2 I=1,M
X(I)=100.*AMASS*C(I)/X(I)
IX=IFIX(X(I))
2 WRITE(6,1002)T(I),C(I),IX
IF(RE.EQ.1000.)GOTO79
IF(DT.NE.10.)GOTO8
CALLTGRAF(60.,40.,1,TITRE,12,IX,18,TY,T,C,M,-12,0)
GOTO15
C TRAITEMENT DES RESULTATS A BASSE TEMPERATURE
79 DO75 J=1,M
CSURT(J)=C(J)/T(J)
75 T2(J)=T(J)*T(J)
BB(1)=1E-3
BB(2)=5E-5
BB(3)=1E-7
CALL AMAGT(Q,40,BB,CSURT,M,3,THERMO,CALC)
WRITE(6,6001)(TITRE(I),I=1,12)
DO76 J=1,M
CA(J)=Q(J,5)*T(J)
CSURT1(J)=Q(J,5)
76 WRITE(6,2000) T(J),C(J),CA(J),T2(J),Q(J,5)
WRITE(6,4000)(BB(I),I=1,3)
IF(DT.NE.10.)GOTO8
C REPRESENTATION GRAPHIQUE DU NUAGE DE POINTS
CALLTGRAF(60.,40.,1,TITRE,12,IX1,19,TY1,T2,CSURT1,M,0,1,T2,CSURT,M
1,-12,0)
CALL TGRAF(60.,40.,1,TITRE,12,IX,18,TY,T,CA,M,0,1,T,C,M,-12,0)
GOTO15
C TABLEAU DEFINITIF DE RESULTATS EN FONCTION DES TEMPERATURES
C DE L'ECHELLE:1-310 K
8 I1=1
I2=0
DO31 J=1,110
IF(T1(J)-T(I))36,36,34
34 DO32 I=2,M
IF(T1(J)-T(I))33,33,32
33 RAPOR=(T(I)-T1(J))/(T(I)-T(I-1))
EPS=RAPOR*(C(I)-C(I-1))
CA(J)= C(I)-EPS
GOTO31
32 CONTINUE
I2=I2+1
GOTO31
36 I1=I1+1
31 CONTINUE
J1=110-I2
K=J1-I1+1
J=0
DO77 I=I1,J1
J=J+1
C(J)=CA(I)
77 T(J)=T1(I)
IF(RE.NE.1000.)GOTO11
C TABLEAU DES TROIS FONCTIONS THERMODYNAMIQUES:
C A BASSE TEMPERATURE, PUIS A HAUTE TEMPERATURE
WRITE(6,2001)
DO39 I=1,K
H(I)=BB(1)*T(I)*T(I)/2.+BB(2)*T(I)**4/4.+BB(3)*T(I)**6/6.
S(I)=BB(1)*T(I)+BB(2)*T(I)**3/3.+BB(3)*T(I)**5/5.
F(I)=T(I)*S(I)-H(I)
39 WRITE(6,1000)T(I),H(I),S(I),F(I)
HH=H(K)
SS=S(K)
GOTO15

```

```

11 WRITE(6,902)
   DO14 I=1,K
   CA(I)=C(I)
   TA(I)=CA(I)
   TI(I)=T(I)
14 WRITE(6,2000) T(I),C(I)
   IF(RE.EQ.0.)GOTO15
23 H(1)=HH
   S(1)=SS
   WRITE(6,2001)
   DO24 I=2,K
   H(I)=H(I-1)+(TA(I)+TA(I-1))*(TI(I)-TI(I-1))/2.
   S(I)=S(I-1)+(TA(I)/TI(I)+TA(I-1)/TI(I-1))*(TI(I)-TI(I-1))/2.
   F(I)=TI(I)*S(I)-H(I)
24 WRITE(6,1000)TI(I),H(I),S(I),F(I)
   GOTO15
20 FORMAT(4(E13.4,F5.1))
55 FORMAT(I2,2F10.4)
900 FORMAT(8(1X,F6.0,2X))
901 FORMAT(4E20.13)
902 FORMAT(1H0/26(1H*)/4X,1HT,5X,1H*,4X,'CH.SP.ECH.'/26(1H*)//)
1000 FORMAT(F7.1,3(1PE18.3))
1001 FORMAT(1H1//63(1H.)//1H ,62(1H*)/1H ,62H* R E S U L T A T S : C H
1A L E U R S S P E C I F I Q U E S */1H ,62(1H*)/2H *,12A4,1H*/1H
2,50(1H*))
1002 FORMAT(F7.2,3X,1H*,1PE14.3,20X,I3,'X')
2000 FORMAT (F7.2,2(3X,1H*,1PE14.3),2X,1H*,F7.2,2H *,1PE11.3)
2001 FORMAT(1H0,3X,1HT,14X,'H-H0',17X,'S',12X,'-(G-H0)')
2002 FORMAT(1H0,3X,1HT,10X,'SIGMA(MC)',5X,6(1H.),' NO.',I4)
3000 FORMAT(8A4)
4000 FORMAT(//,63(1H*)/1H0,'GAMMA=',1PE12.3,'J/MOLE/K2'/' BETA=',1PE12.
13,'J/MOLE/K4'/' TAU=',1PE12.3/63(1H*))
5000 FORMAT(12A4,F10.6)
6000 FORMAT(1H0//2H *,12A4,1H*/1H ,50(1H*))
6001 FORMAT(//,2H *,12A4,12X,1H*/1H ,50(1H*)/66(1H-)/1H0,3X,1HT,14X,1HC
1,16X,2HC*,12X,2HT2,8X,3HC/T/66(1H-))
21 STOP
   END

```

```

FUNCTION ALISS(ND,V,COEF)
  DIMENSION COEF(50),PL(50)
  PL(1)=1.
  PL(2)=V
  NC1=ND+1
  DO26 I=3,ND1
  AI=FLOAT(I-1)
26 PL(I)=((2.*AI-1.)*V*PL(I-1)-(AI-1.)*PL(I-2))/AI
  ALISS=0.
  DO27 I=1,ND1
27 ALISS=ALISS+COEF(I)*PL(I)
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE CALC
  DIMENSION BB(3),Q(40,5),T2(40)
  COMMON/JD/T2,BB,Q,K
  DO101 J=1,K
  Q(J,1)=1.
  Q(J,2)=T2(J)
  Q(J,3)=T2(J)*T2(J)
101 Q(J,5)=BB(1)+BB(2)*T2(J)+BB(3)*Q(J,3)
  RETURN
  END

```

ANNEXE III

CHALEUR SPECIFIQUE DE SCHOTTKY DANS UNE CONFIGURATION DE 4 SOUS-MULTIPLETS.

1. Niveaux électroniques non élargis.

Ecrivons la fonction de partition d'une configuration de 4 niveaux, dont les énergies Δ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) sont exprimées en degrés K :

$$Z = \sum_{i=1}^4 g_i \exp \left(- \frac{\Delta_i}{T} \right)$$

g_i étant l'ordre de multiplicité du niveau i .

L'énergie moyenne se calcule alors par la relation :

$$\langle E(T) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^4 g_i \Delta_i \exp \left(- \frac{\Delta_i}{T} \right)$$

ce qui, en dérivant par rapport à T , donne la chaleur spécifique de Schottky :

$$C_S(T) = \frac{d^2 k_B}{Z^2 T^2} \sum_{i \neq j} g_i g_j (\Delta_i - \Delta_j)^2 \exp \left(\frac{-\Delta_i - \Delta_j}{T} \right)$$

expression qui tient compte des transitions entre tous les niveaux deux à deux.

Dans le cas de la décomposition du multiplet $J = 4$ par le champ cristallin en niveaux de multiplicités 1, 3, 2, 3 (lorsque le terme du 6^e ordre est négligeable devant le terme du 4^e ordre [11]) , le maximum de l'anomalie de chaleur spécifique a lieu pour :

$$T_m = 0,388 (\Delta_2 - \Delta_1)$$

2. Niveaux élargis.

Nous avons supposé, pour simplifier, une succession de 4 bandes rectangulaires de même largeur δE , et donc de hauteur $\frac{g_i}{\delta E}$, représentée par une fonction multiforme $\mathcal{F}(E)$:

$$\langle E(T) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E \mathcal{F}(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE} = \frac{X}{Z}$$

(k : constante de Boltzmann).

Or une bande infinitésimale de largeur dE contient $\frac{g_i dE}{\delta E}$ état, et l'on peut calculer X et Z par intégration sur 4 domaines finis :

$$X = \sum_{i=1}^4 \frac{g_i}{\delta E} \int_{E_i - \frac{\delta E}{2}}^{E_i + \frac{\delta E}{2}} E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

$$Z = \sum_{i=1}^4 \frac{g_i}{\delta E} \int_{E_i - \frac{\delta E}{2}}^{E_i + \frac{\delta E}{2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

ce qui donne :

$$\langle E(T) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^4 [E_i + kT - \frac{\delta E}{2} \coth(\frac{\delta E}{2 kT})] g_i \exp(-\frac{E_i}{kT})}{\sum_{i=1}^4 g_i \exp(-\frac{E_i}{kT})}$$

La chaleur spécifique se calcule alors en dérivant par rapport à la température la fonction $\langle E(T) \rangle$ calculée par points sur ordinateur.

ANNEXE IV

CALCUL DU MOMENT MAGNETIQUE DE US DANS L'ETAT ORDONNE A PARTIR DU MODELE DE CONFIGURATION $5f^2$ EN PRESENCE DE CHAMP CRISTALLIN [2] [3].

En première approximation, nous nous limitons à deux sous-multiplets : le singulet Γ_1 et le triplet (Γ_4^0 , Γ_4^+ , Γ_4^-), séparés de ΔE par le champ cristallin d'hamiltonien $\mathcal{H}_1$; leurs fonctions d'onde définissent un espace vectoriel de dimension 4, qui sont fonctions propres en l'absence de champ d'échange.

1. Etat ferromagnétique à 0° K.

En présence de champ moléculaire H_m , d'hamiltonien $\mathcal{H}_2 = \mu_Z H_m$; on pose :

$$V = \langle \Gamma_1 | \mu_Z | \Gamma_4^0 \rangle$$

C'est ce couplage entre Γ_1 et Γ_4^0 qui définit précisément le moment magnétique de Γ_1 .

Nous déterminons alors les fonctions propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$, par la méthode du déterminant séculaire, en utilisant les fonctions d'onde calculées pour les lanthanides [11] :

$$| \Gamma'_1 > = a_1 | \Gamma_1 > + a_2 | \Gamma_4^0 >$$

$$| \Gamma'^0_4 > = b_1 | \Gamma_1 > + b_2 | \Gamma_4^0 >$$

$$| \Gamma_4^- >$$

$$| \Gamma_4^+ >$$

Les niveaux d'énergie de l'état ordonné sont alors :

$$E'_1 = \frac{\Delta E - \sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_m^2}}{2} < 0 \quad (1)$$

$$E'^0_4 = \frac{\Delta E + \sqrt{\Delta E^2 + 4 V^2 H_m^2}}{2} \quad (2)$$

et l'aimantation par atome, exprimée en magnétons de Bohr, vaut :

$$M = 2 a_1 a_2 V H_m$$

soit, avec $V = 2,134 \mu_B$,

$$M(Y) = \frac{2,134 Y}{\sqrt{1 + Y^2}} \quad (\mu_B)$$

en posant

$$Y = \frac{4,268 \mu_B H_m}{\Delta E}$$

Le moment magnétique en l'absence de champ est donné par l'intersection de la courbe $M(Y)$ avec la droite

$$H_m = \mathcal{N} \lambda M(Y) \mu_B$$

- (λ : constante de champ moléculaire
($\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro

$$\text{soit } M(Y) = \frac{\Delta E}{2 V \lambda \mathcal{N} \mu_B} Y$$

2. Aimantation à la température T.

$$\text{Posons } X = \frac{\Delta E}{kT} \text{ et } Z = \frac{\mu_B H_m}{kT}$$

L'aimantation à la température T est alors donnée par l'intersection de la courbe M (X, Z), avec la droite

$$M = \frac{kT}{N \lambda \mu_B^2} Z = \frac{2,668 T}{\lambda} Z$$

La température de Curie est obtenue en écrivant que, X étant fixé, cette droite est confondue avec la tangente à l'origine de la courbe M (Z), soit :

$$\frac{M}{Z} = \frac{0,3362 X \exp(-X) + 9,108 [1 - \exp(-X)]}{X [1 + 3 \exp(-X)]} \quad (3)$$

Or les mesures de diffraction de neutrons [56] [82] ont permis de déterminer un moment ordonné : $M = 1,75 \mu_B$

$$\begin{aligned} & \text{ce qui entraîne} \quad \begin{aligned} & (Y = 1,465 \\ & (\\ & (M = 1,20 Y \end{aligned} \end{aligned}$$

Nous obtenons alors une équation implicite en X, qui admet pour solution :

$$X = 1,80$$

Il en résulte que : $\lambda = 163 \text{ cgs}$; $H_m = 1\,600 \text{ kgauss}$

et $\Delta E = 320 \text{ K}$

3. Distance entre les niveaux dans l'état ordonné

Les expressions (1) et (2) permettent de calculer :

$$\Delta'E = E'_4{}^0 - E'_1 = 435 - (-120) = 555 \text{ K}$$

dans l'état ordonné ;

tandis que la susceptibilité de Van Vleck permet une autre détermination de ΔE ; ce terme χ_{VV} est mesuré à un champ suffisamment élevé (40 kgauss) pour qu'on admette la saturation :

$$\chi_{VV} = 2 \mathcal{J}^2 g^2 \mu_B^2 \frac{|\langle \Gamma'_1 | J_2 | \Gamma'_4{}^0 \rangle|^2}{\Delta'E} = 3,78 \times 10^{-3} \text{ uem cgs/mole [77].}$$

avec ($g = 0,827$ (facteur de Landé)

($\mu_B = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss}$

ce qui donne :

$$\Delta'E = 780 \text{ K.}$$

4. Conséquence : disparition de l'ordre magnétique dans les sulfures

$U_xTh_{1-x}S.$

Si nous supposons que la constante de champ moléculaire λ reste la même pour les atomes d'uranium dans tous ces composés, l'ordre magnétique doit disparaître lorsque la droite

$$M(Y) = 1,20 Y$$

est confondue avec la tangente à l'origine de la courbe $M(Y)$, soit, en

pondérant par la concentration x :

$$M(Y) = 2,134 \times Y$$

$$x = 0,563$$

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de M ainsi calculées, ce qui permet une comparaison avec les valeurs du moment μ , déduites des mesures d'aimantation, et avec celles du moment m , déterminées par diffraction de neutrons [56].

x	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,563	0,4	0,2
$M \ (\mu_B)$	1,76	1,65	1,50	1,24	0,70	0	0	0
$m \ (\mu_B)$	$1,70 \pm 0,03$	-	$1,4 \pm 0,4$	-	$1,0 \pm 0,4$	-	-	-
$\mu \ (\mu_B)$	1,55	-	1,03	-	0,52	-	0,06	0,003

D'autre part, en résolvant l'équation (3) avec

$$\frac{M}{Z} = \frac{2,668 T_c}{\lambda_x} \quad \text{et en supposant que } \Delta E \text{ ne varie pas en fonction de } x, \text{ nous trouvons les températures de Curie :}$$

$$T_c = 137 \text{ K} \quad \text{pour } x = 0,8 \quad (T_c \text{ observé : } 117 \text{ K})$$

$$T_c = 76 \text{ K} \quad \text{pour } x = 0,6 \quad (T_c \text{ observé : } 55 \text{ K}).$$

ANNEXE V

CHALEUR SPECIFIQUE D'UN COMPOSE RADIOACTIF : Pu_2C_3

1. Généralités.

Grâce aux conditions propices qui existent dans le Département du Plutonium, nous avons utilisé le dispositif de mesure de chaleurs spécifiques pour étudier le composé Pu_2C_3 , dont un certain nombre de propriétés sont connues à haute température.

La structure cristalline du sesquicarbure de plutonium est une structure cubique centrée $\bar{I}43d$, comme d'ailleurs celle du composé homologue d'uranium. Raphael [79] a montré que Pu_2C_3 est paramagnétique à toute température.

Or, bien que les mesures de chaleur spécifique [42] [43] ou de diffraction de neutrons [44] n'aient révélé aucune anomalie dans le cas de U_2C_3 (fig. 13), l'étude de la susceptibilité et des propriétés de transport en fonction de la température [45] appuie fortement la thèse de l'existence d'un ordre antiferromagnétique lorsque la température est inférieure à 59 K. La comparaison des chaleurs spécifiques de U_2C_3 et de Pu_2C_3 devrait donc permettre d'apprécier la contribution d'origine magnétique dans U_2C_3 .

2. Technique expérimentale.

La préparation de l'échantillon a été décrite au paragraphe 2.1. Le plutonium a la composition isotopique suivante :

Pu 239 : 96,4 %

Pu 240 : 1,6 %

Pu 241 et Pu 242 : 2 %.

Les impuretés métalliques représentent environ 700 ppm en poids ; l'analyse chimique a décelé 700 ppm d'oxygène , et moins de 100 ppm d'azote.

L'échantillon de Pu_2C_3 , de masse 15,728 g, est étudié dans un container d'aluminium semblable au container décrit précédemment (fig. 4), mais scellé par soudure à l'arc sous argon. Le carbure est en fait, pour des raisons de stabilité, légèrement sur-stœchiométrique en carbone, et correspondant à la composition $\text{Pu C}_{1,52} \text{O}_{0,01}$.

Or, de nombreux efforts ont été tentés avant qu'on n'ait pu mesurer correctement la chaleur spécifique du plutonium [26] et de ses composés, comme PuC et Pu O_2 , les difficultés provenant de l'auto-échauffement (environ 2,2 mW/g à toute température), et de l'énergie de restauration des défauts, induits à basse température par auto-irradiation.

Nous avons cependant essayé de modérer cet auto-échauffement, soit par la présence de gaz d'échange, soit à l'aide du contact mécanique ; mais la fuite thermique ainsi réalisée avait pour effet d'augmenter la capacité calorifique à mesurer. C'est pourquoi, nous avons finalement utilisé la méthode habituelle (paragraphe 2.2.), les pentes p_I et p_{III} étant du même ordre de grandeur que les pentes p_i , et subissant des variations très sensibles en fonction de la tem-

pérature. Enfin, il n'a pas été possible de commencer les mesures avant 35 K : au-dessous de 30 K, le contact mécanique s'est révélé impuissant à évacuer la chaleur dégagée par auto-irradiation.

3. Résultats.

La figure 13 représente les variations de la chaleur spécifique de Pu_2C_3 de 35 K à 300 K ; la précision des mesures est ici de l'ordre de $\pm 5\%$. On met en évidence que, dans tout le domaine 35 - 300 K, la chaleur spécifique de U_2C_3 est supérieure à celle de Pu_2C_3 . Si, dans une première approche, on considère que la différence ΔC entre leurs chaleurs spécifiques est entièrement d'origine magnétique, on peut estimer une entropie magnétique :

$$S_M = \int_0^{300} \frac{\Delta C}{T} dT = 10,6 \text{ J/mole } \text{U}_2\text{C}_3/\text{K} \text{ ou } 5,3 \text{ J/at. g U/K.}$$

En fait, il faudrait effectuer une analyse fine des différentes contributions de la chaleur spécifique (cf. paragraphe 4.2.) ; or on ne dispose d'aucun renseignement précis sur les températures de Debye et d'Einstein, ni sur la chaleur spécifique électronique des deux composés.

Toutefois, après extrapolation de cette courbe expérimentale jusqu'à 0 °K, les fonctions thermodynamiques de Pu_2C_3 à 298,15 K ont pu être estimées (valeurs ramenées à la formule molaire Pu_2C_3) :

$$S = 128 \pm 8 \quad \text{J/mole/K}$$

$$H - H_0 = 19,2 \pm 1,2 \quad \text{kJ/mole}$$

$$- (G - H_0) = 18,8 \pm 1,2 \quad \text{kJ/mole.}$$

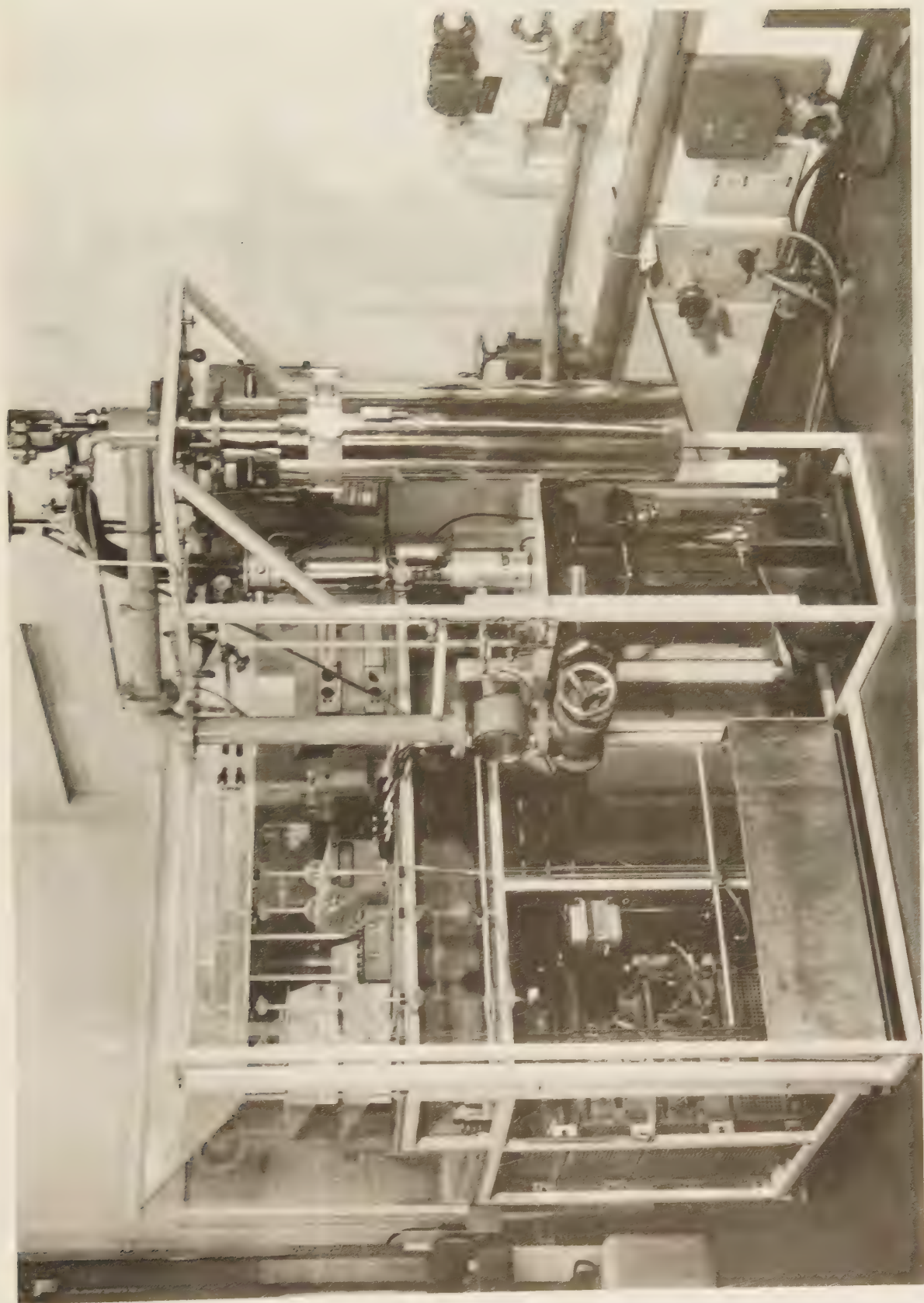


Figure 1 - Vue générale du montage calorimétrique
Cryostat et dispositif de pompage



Figure 2 - Vue générale des appareils de mesure

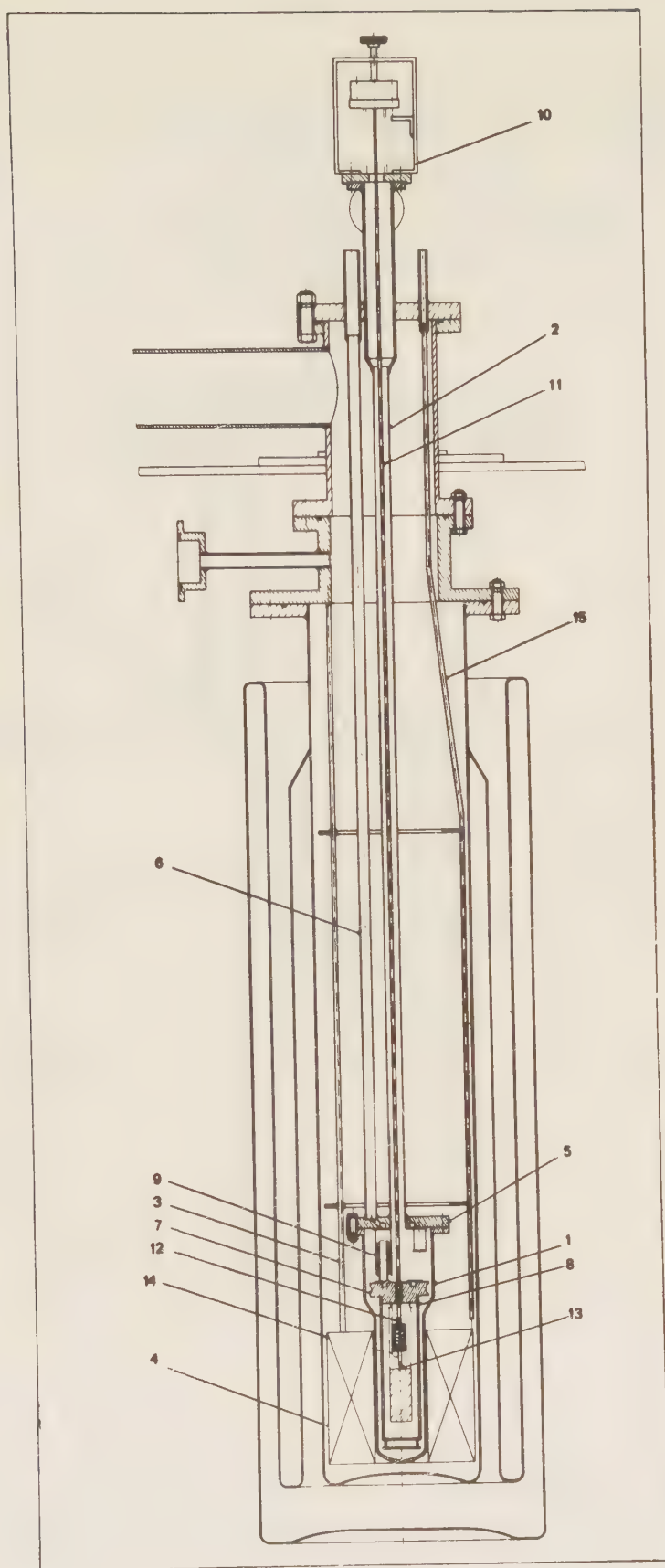


Figure 3 - Schéma du calorimètre à l'intérieur du dispositif cryogénique

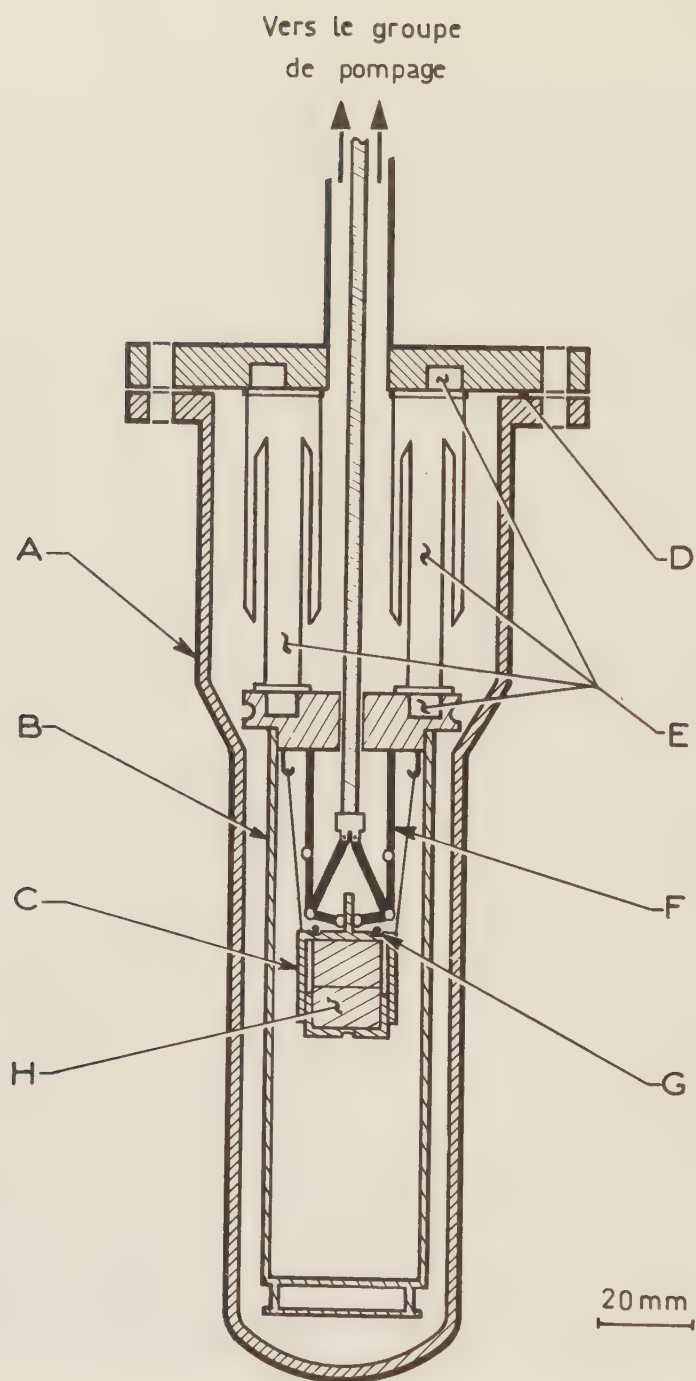


Figure 4 - Coupe à l'intérieur du calorimètre montrant l'écran et le porte-échantillon

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| A : Calorimètre | B : Ecran |
| C : Porte-échantillon | D : Joint d'indium |
| E : Circuit d'échange | F : Contact mécanique |
| G : Thermomètre | H : Echantillon |

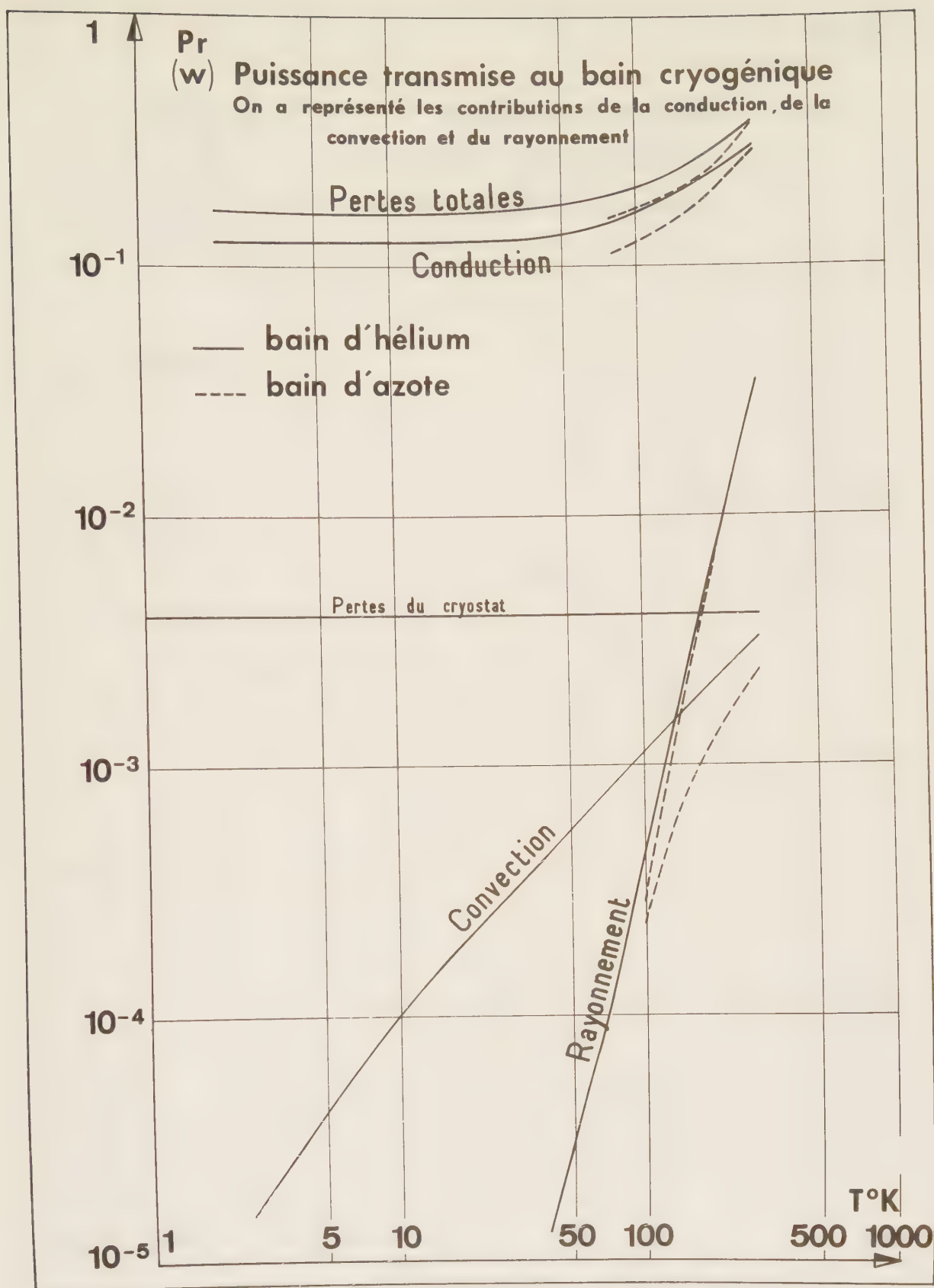


Figure 5 - Puissance transmise au bain cryogénique
On a représenté les contributions de la conduction,
de la convection et du rayonnement

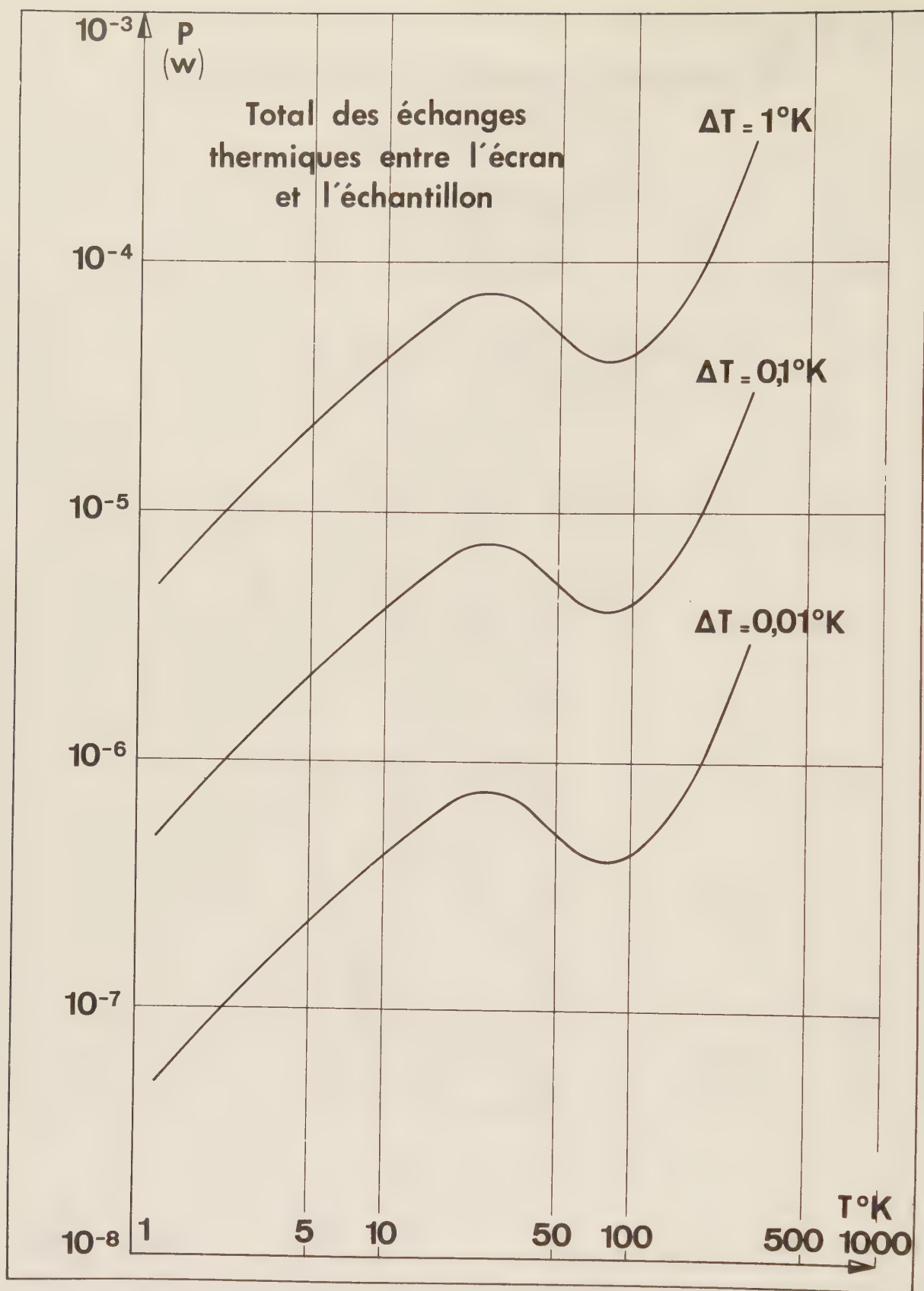


Figure 6 - Total des échanges thermiques entre l'écran et l'échantillon

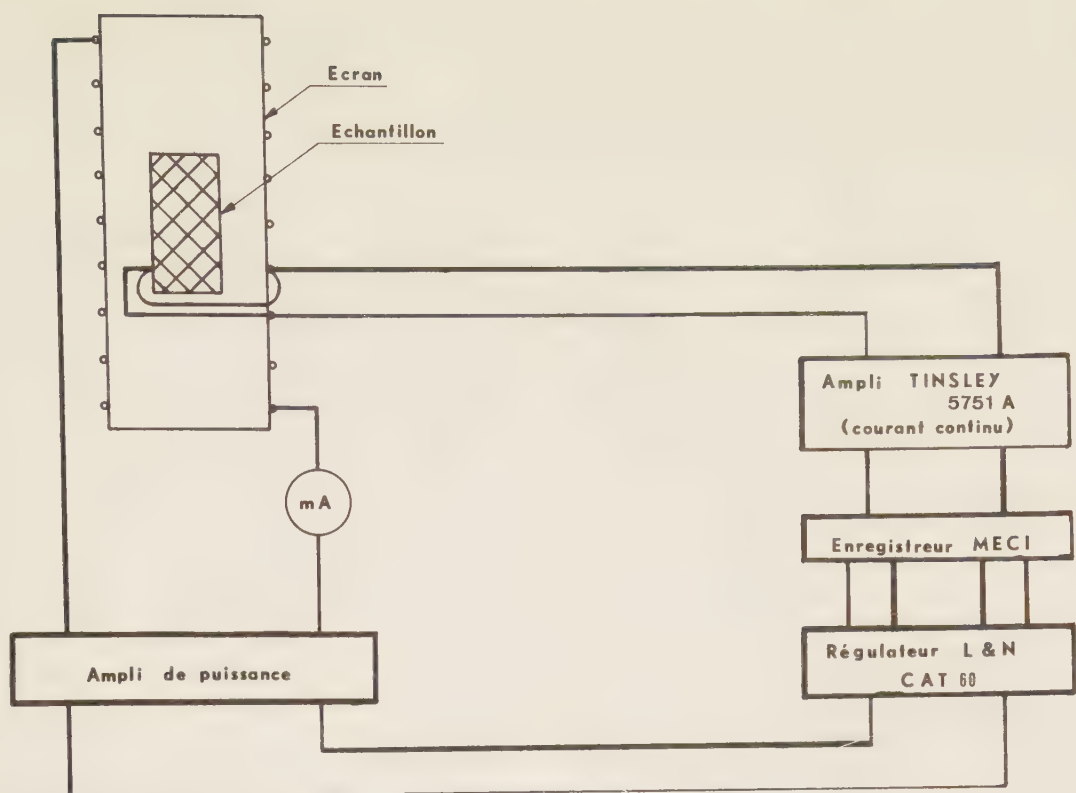


Figure 7 - Schéma du circuit de régulation écran - échantillon

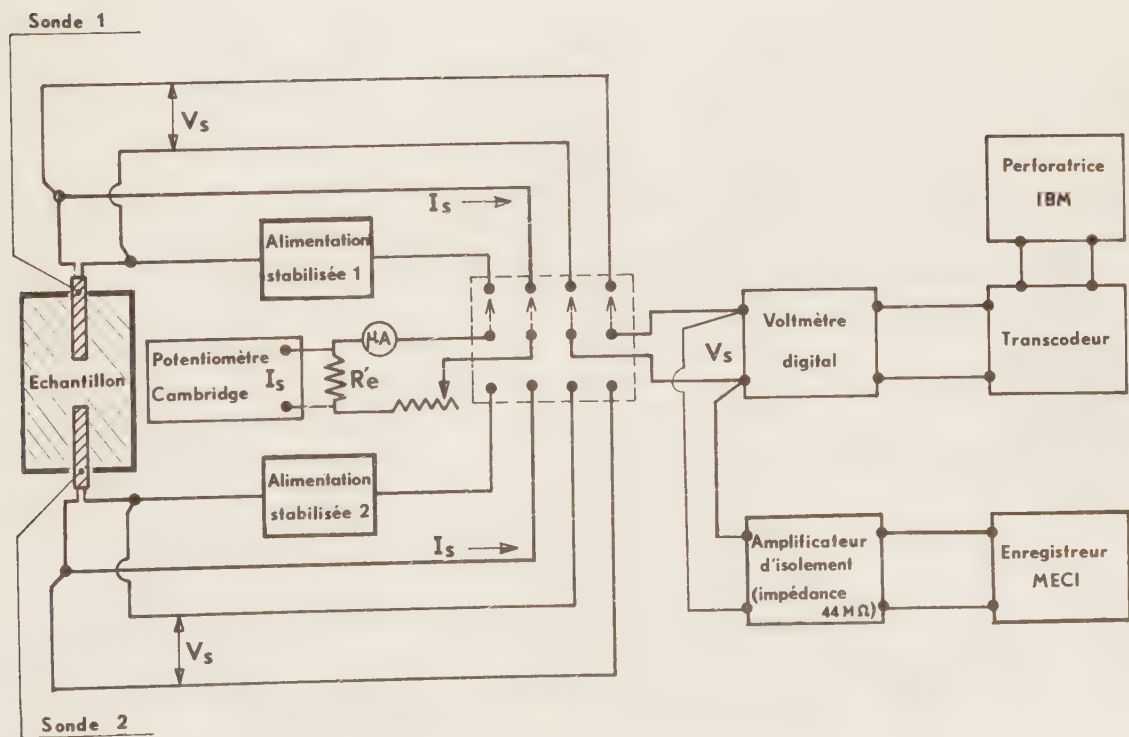


Figure 8 - Schéma du circuit de mesure de la température

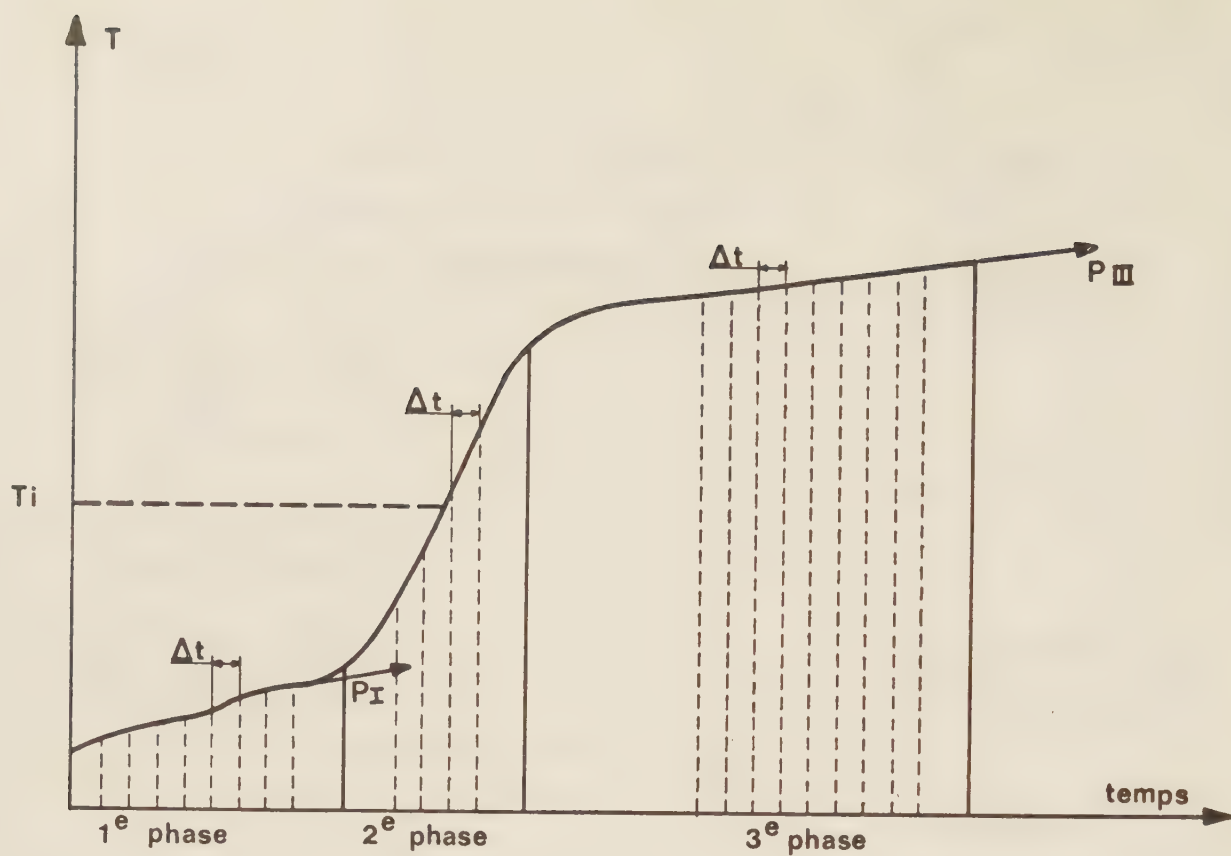


Figure 9 - Dérives de température avant et après chauffage

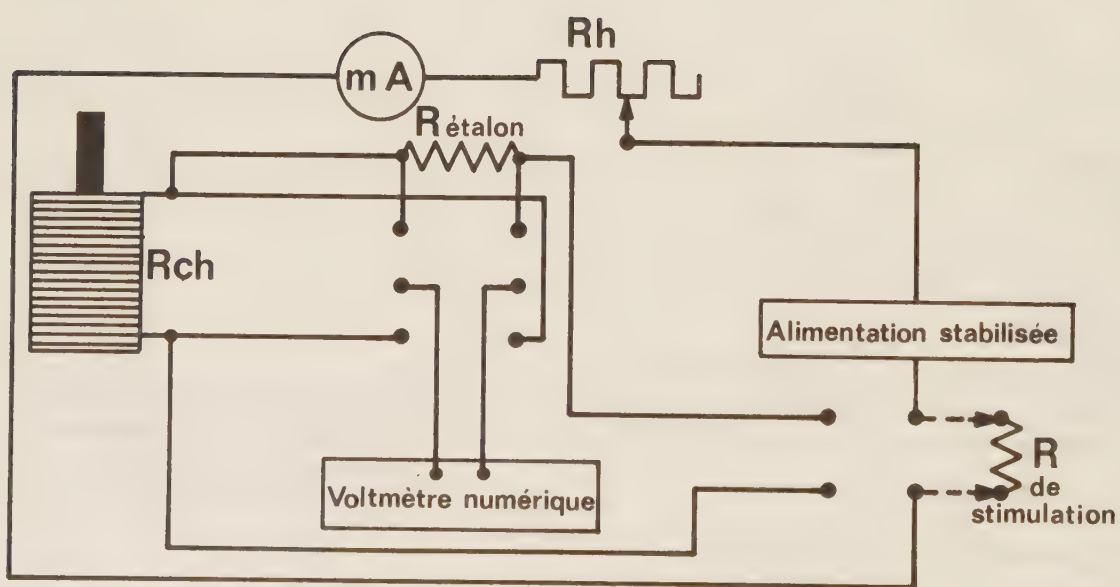


Figure 10 - Circuit de chauffage de l'échantillon

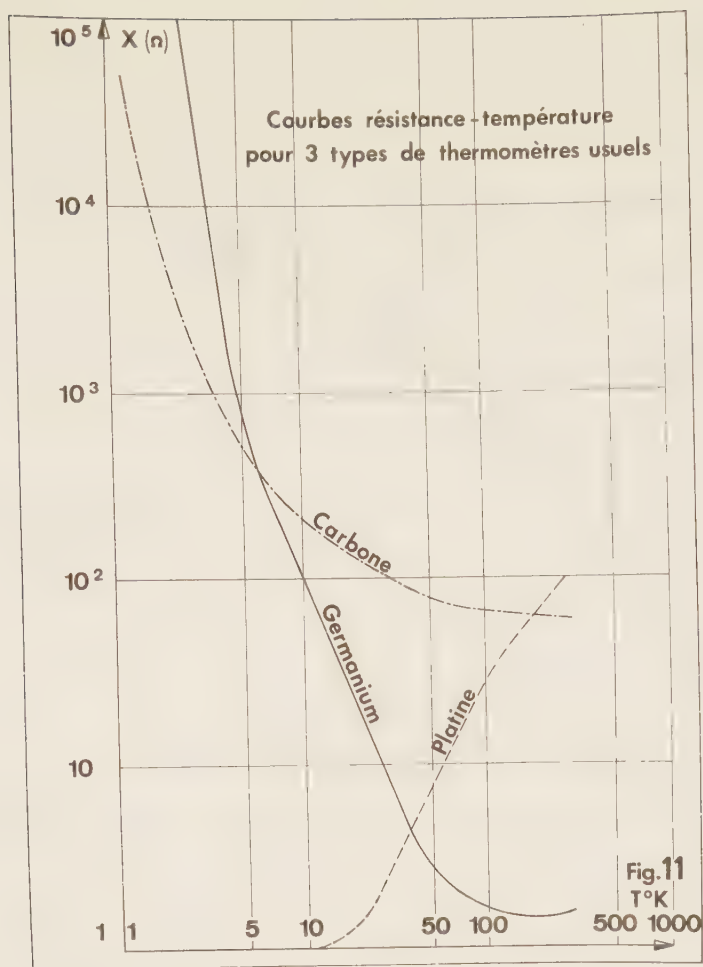


Figure 11 - Courbes résistance - température pour 3 types de thermomètres usuels

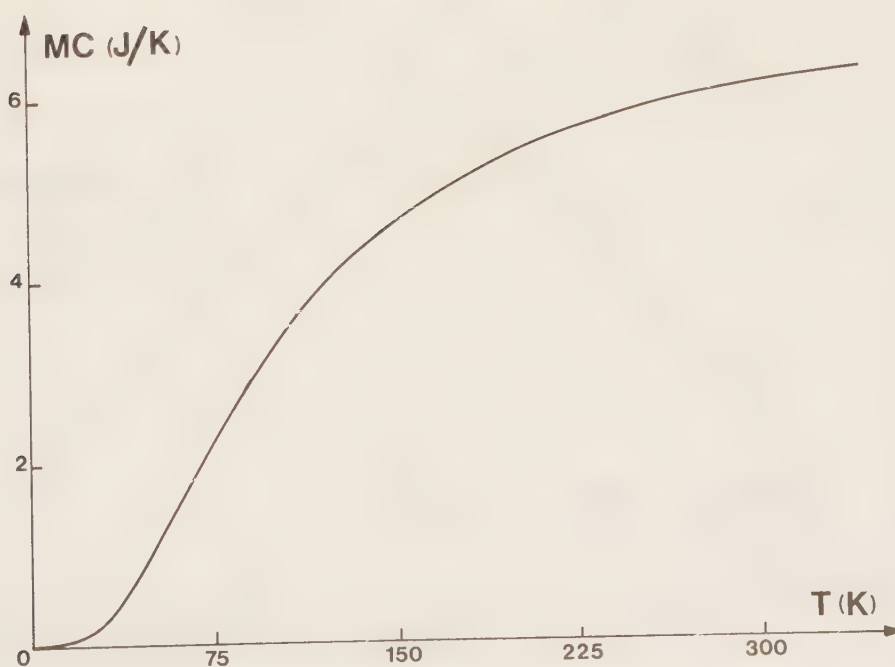


Figure 12 - Capacité calorifique du porte-échantillon muni de ses accessoires

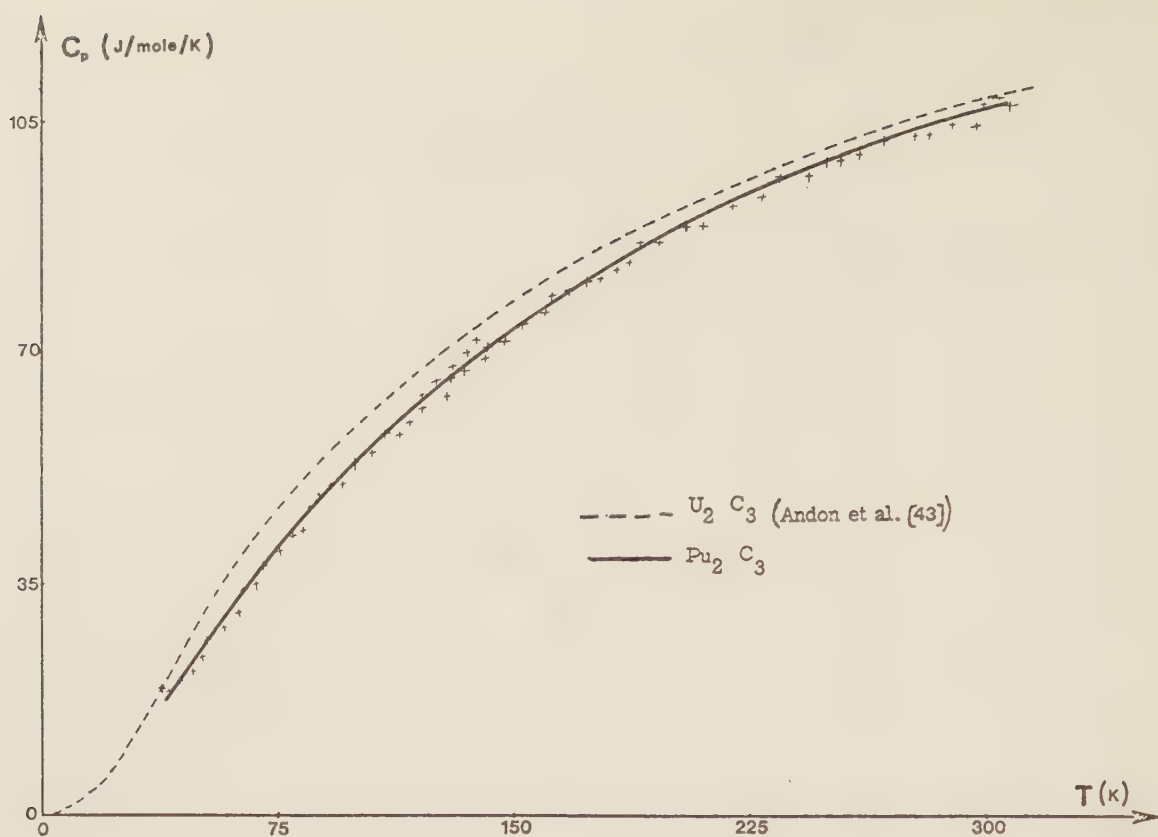


Figure 13 - Chaleur spécifique de Pu_2C_3 de 35 à 300 K

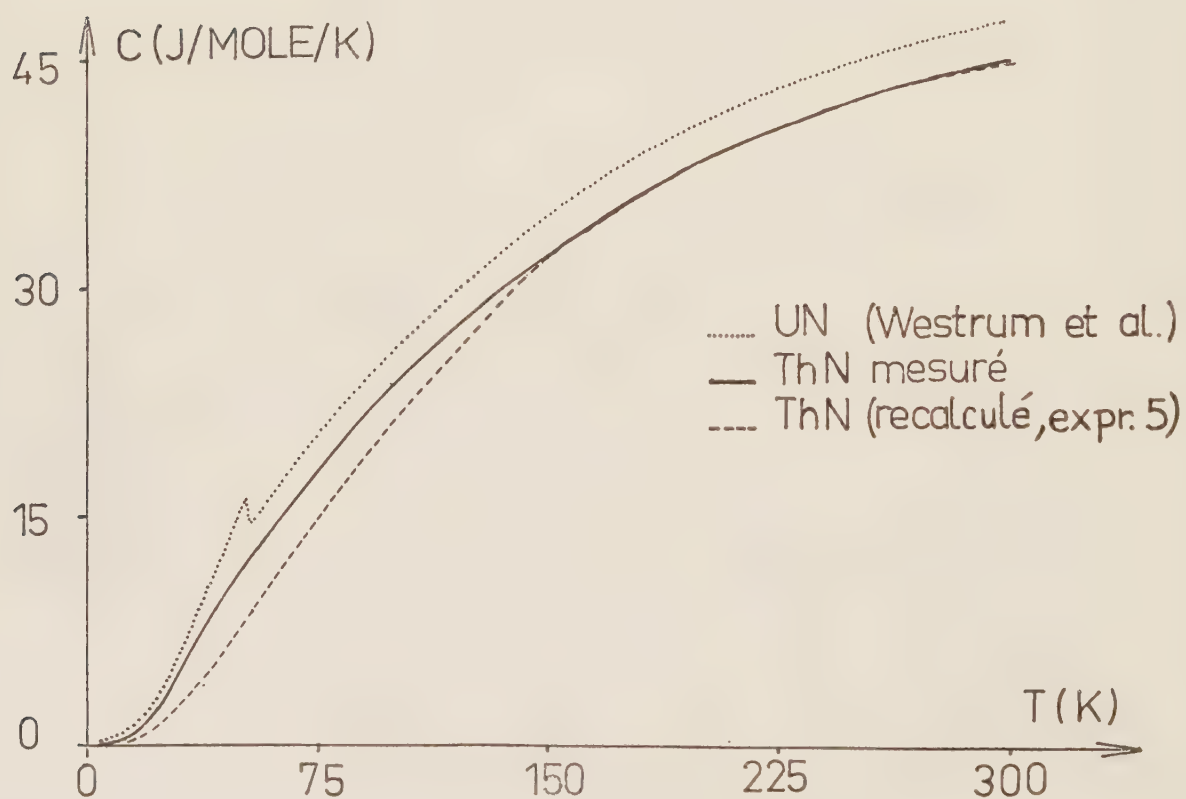
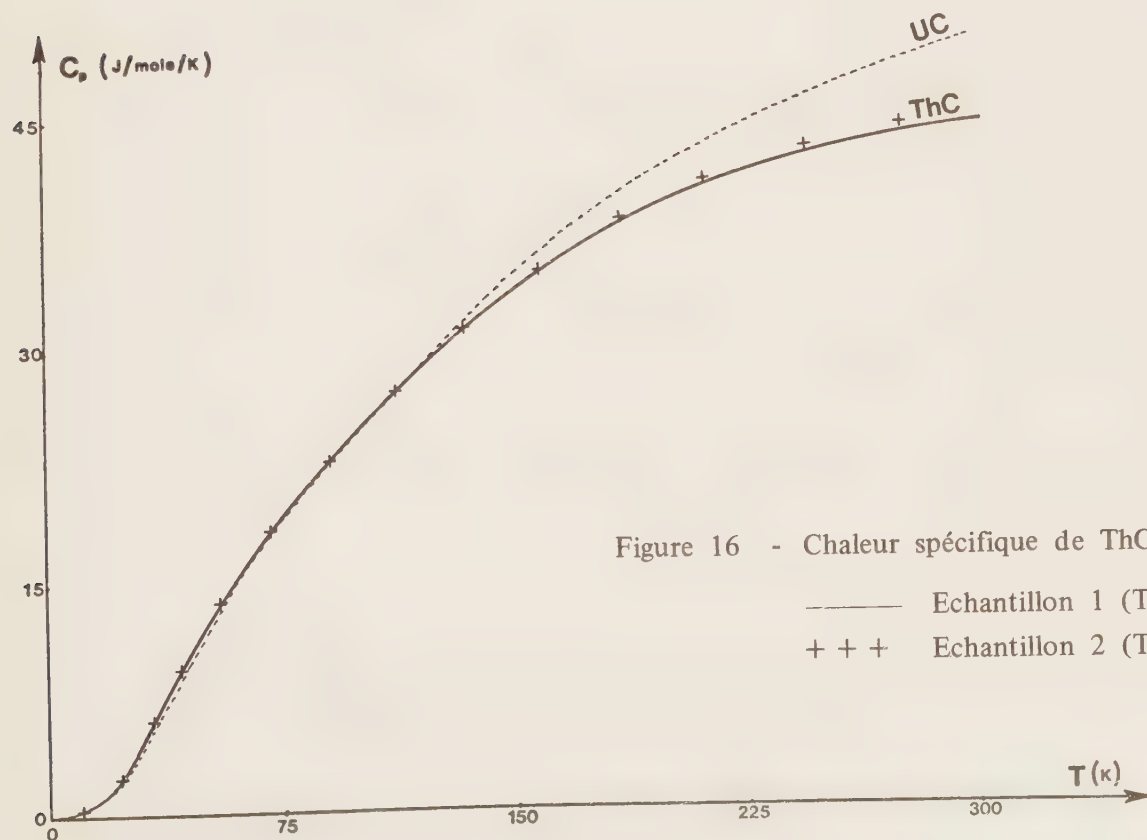
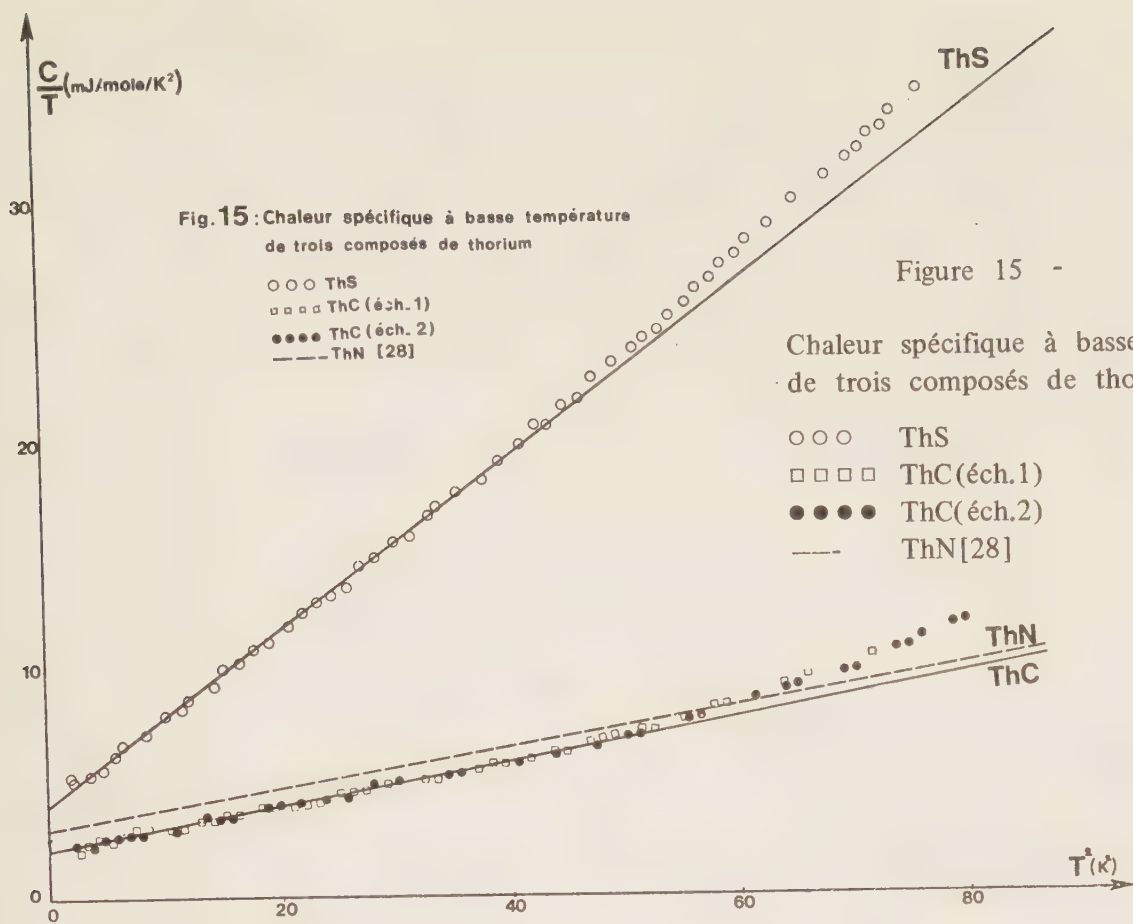


Figure 14 - Chaleur spécifique de ThN



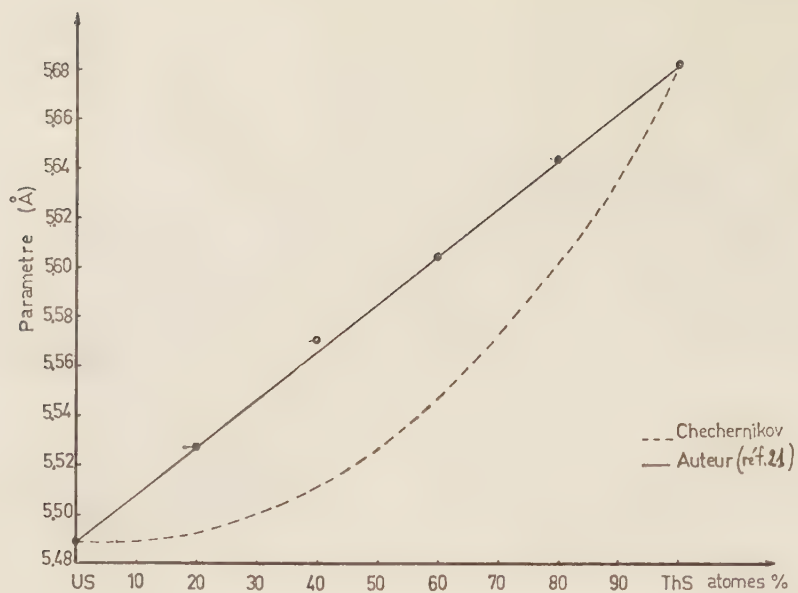


Figure 17 - Paramètre cristallin des sulfures mixtes d'uranium et de thorium

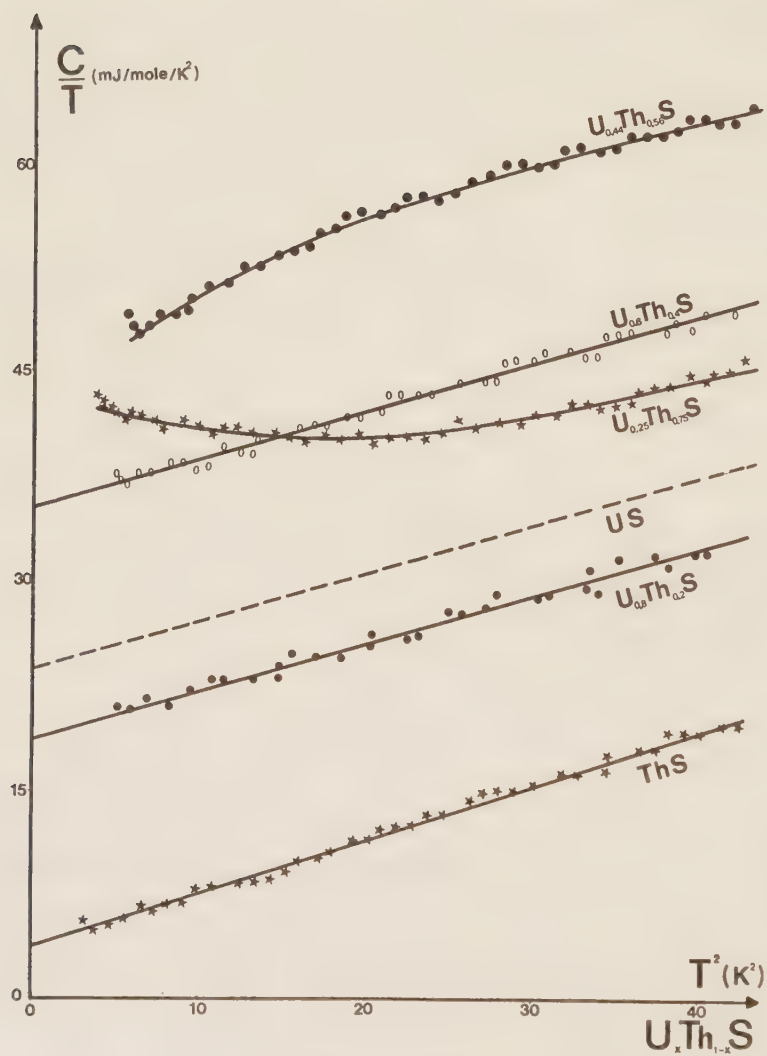


Figure 18 - Chaleur spécifique à basse température des composés

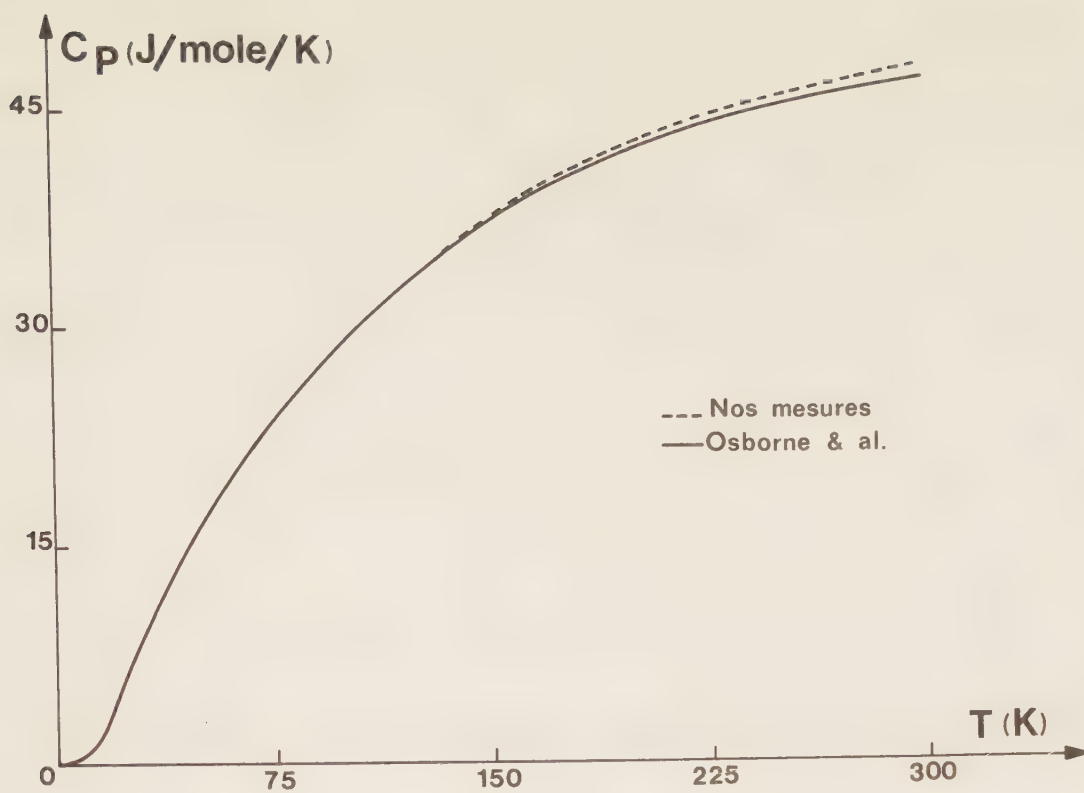


Figure 19 - Chaleur spécifique de ThS

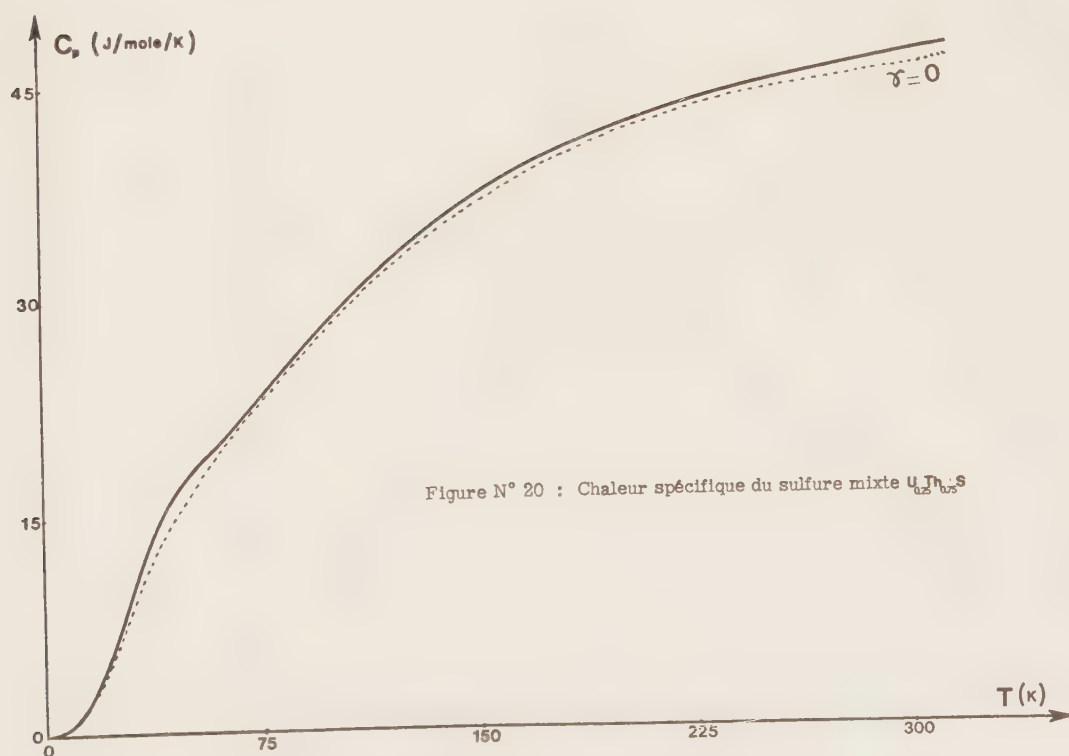


Figure N° 20 : Chaleur spécifique du sulfure mixte $U_{0.25}Th_{0.75}S$

Figure 20 - Chaleur spécifique du sulfure mixte $U_{0.25}Th_{0.75}S$

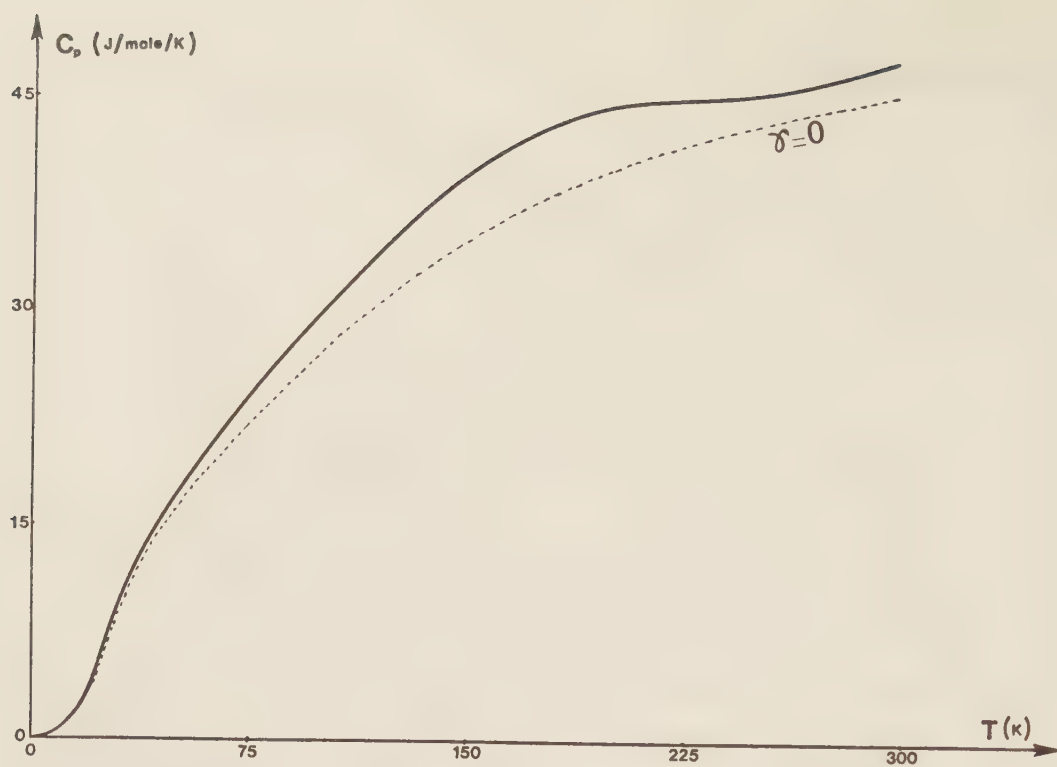


Figure 21 - Chaleur spécifique du sulfure mixte $U_{0.44}Th_{0.56}S$

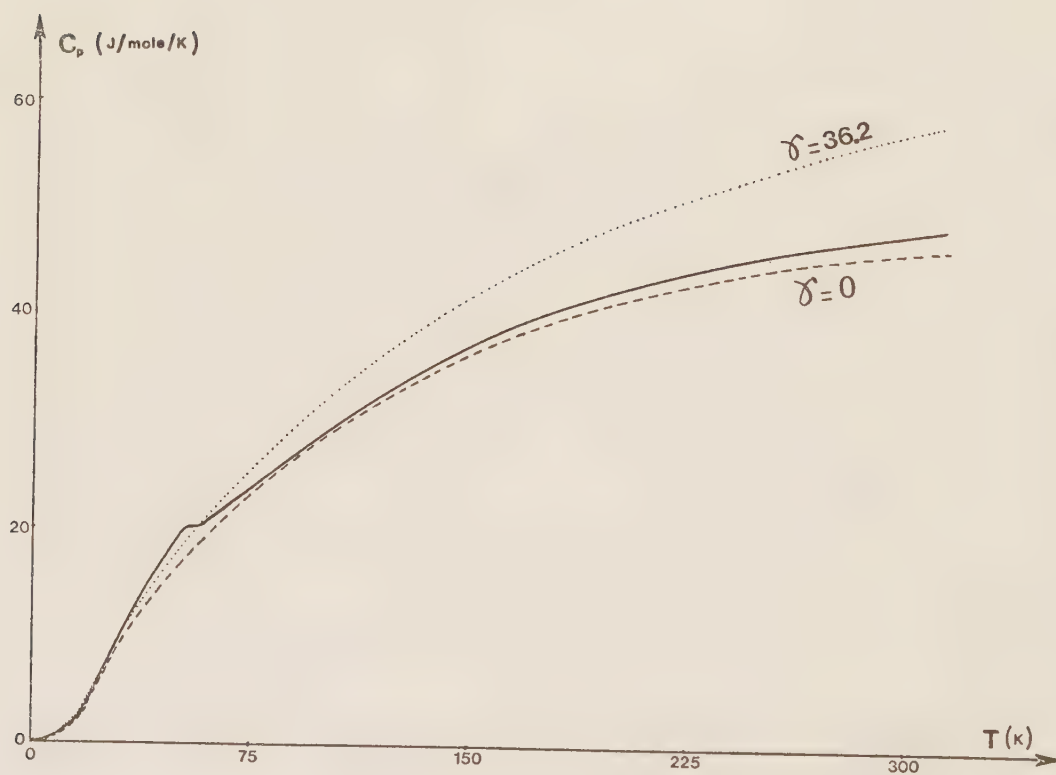


Figure 22 - Chaleur spécifique du sulfure mixte $U_{0.61}Th_{0.39}S$

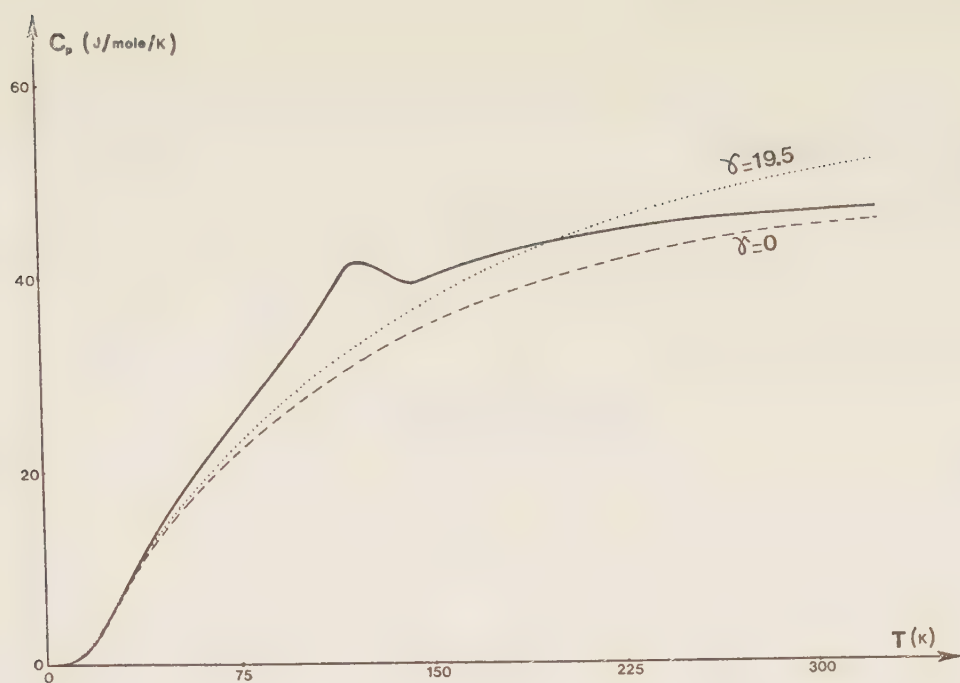


Figure 23 - Chaleur spécifique du sulfure mixte $U_{0.82}Th_{0.18}S$

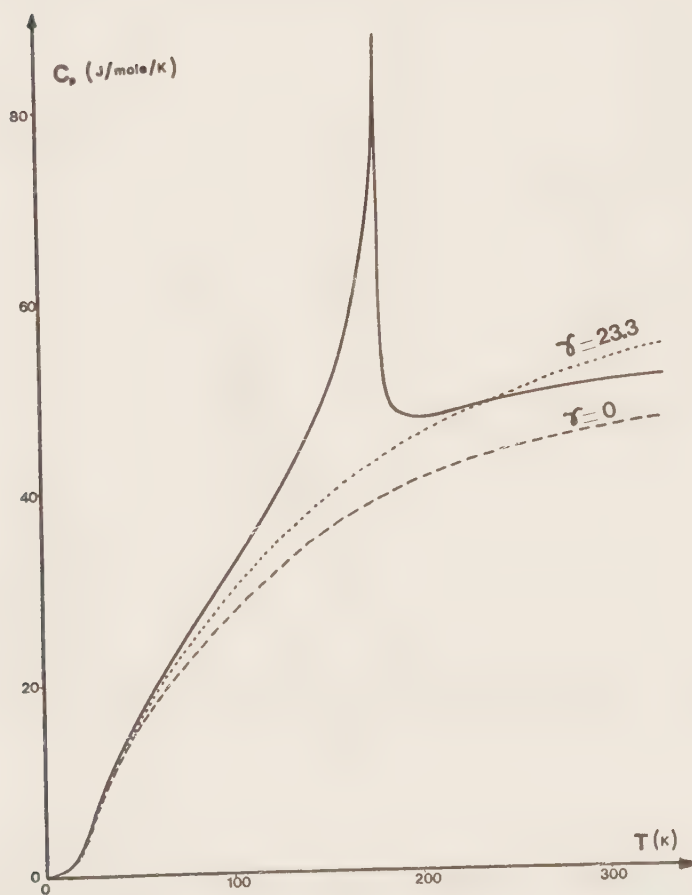


Figure 24 - Chaleur spécifique de US (réf. [36])

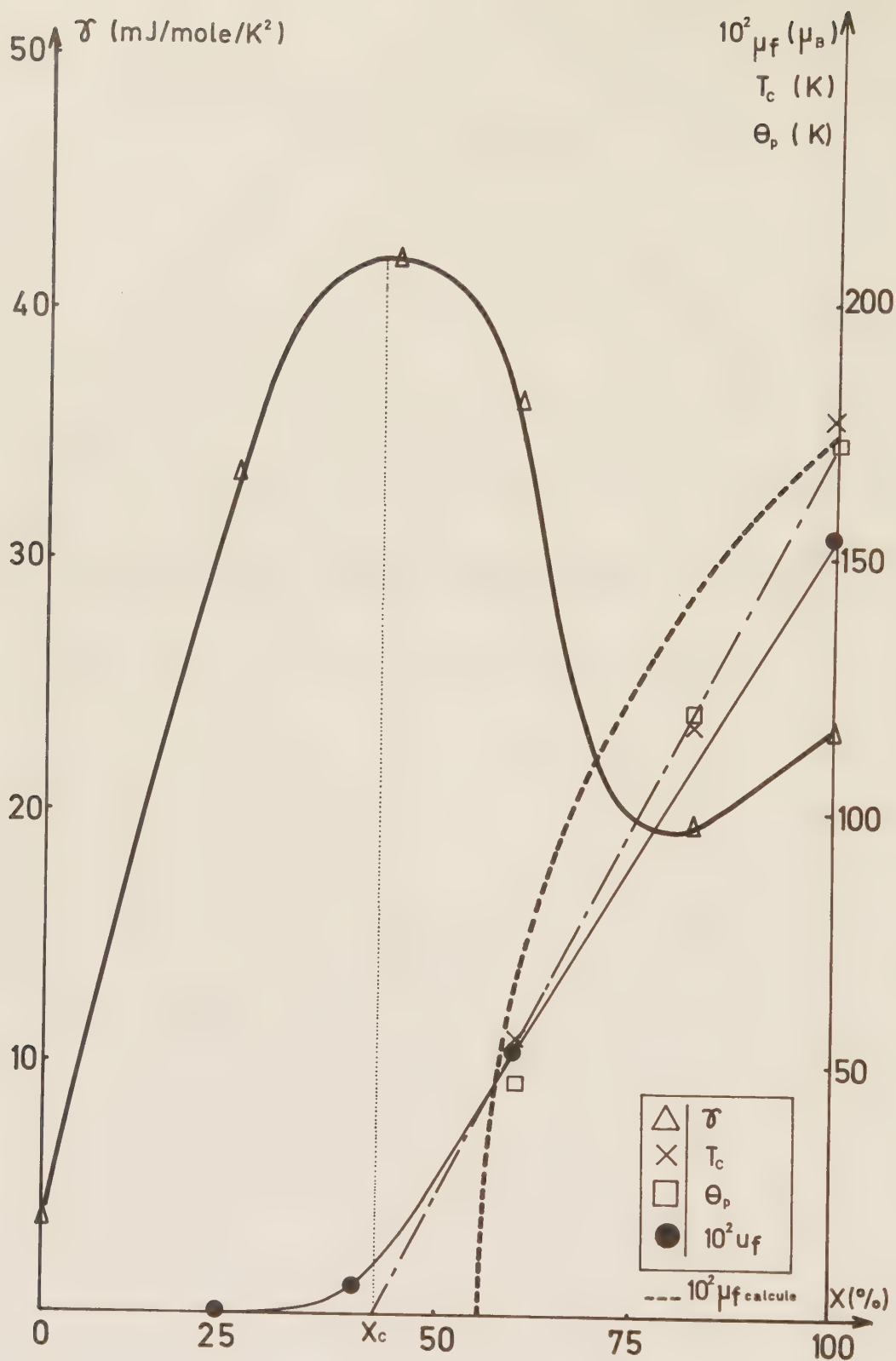


Figure 25 - Disparition de l'ordre magnétique dans les sulfures mixtes d'uranium et de thorium $U_xTh_{1-x}S$

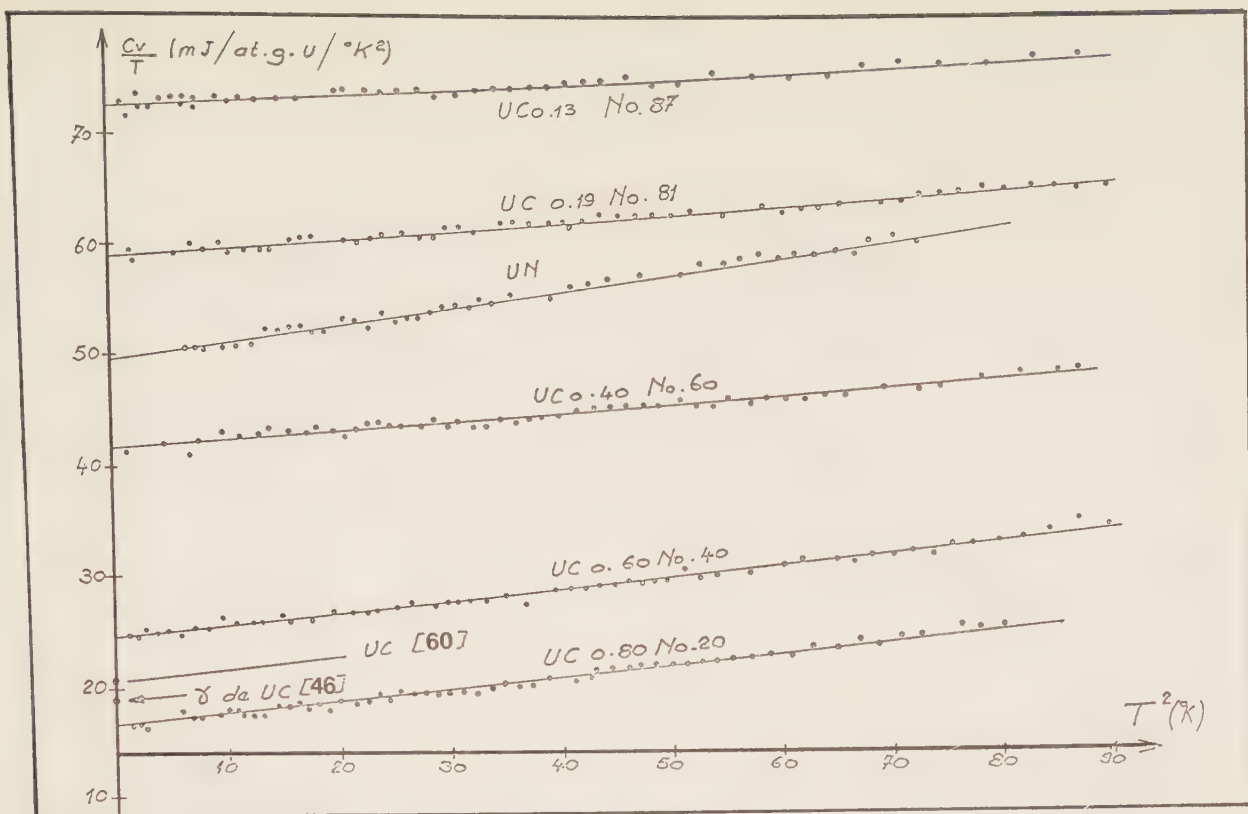


Figure 26 - Chaleur spécifique des $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ [2]

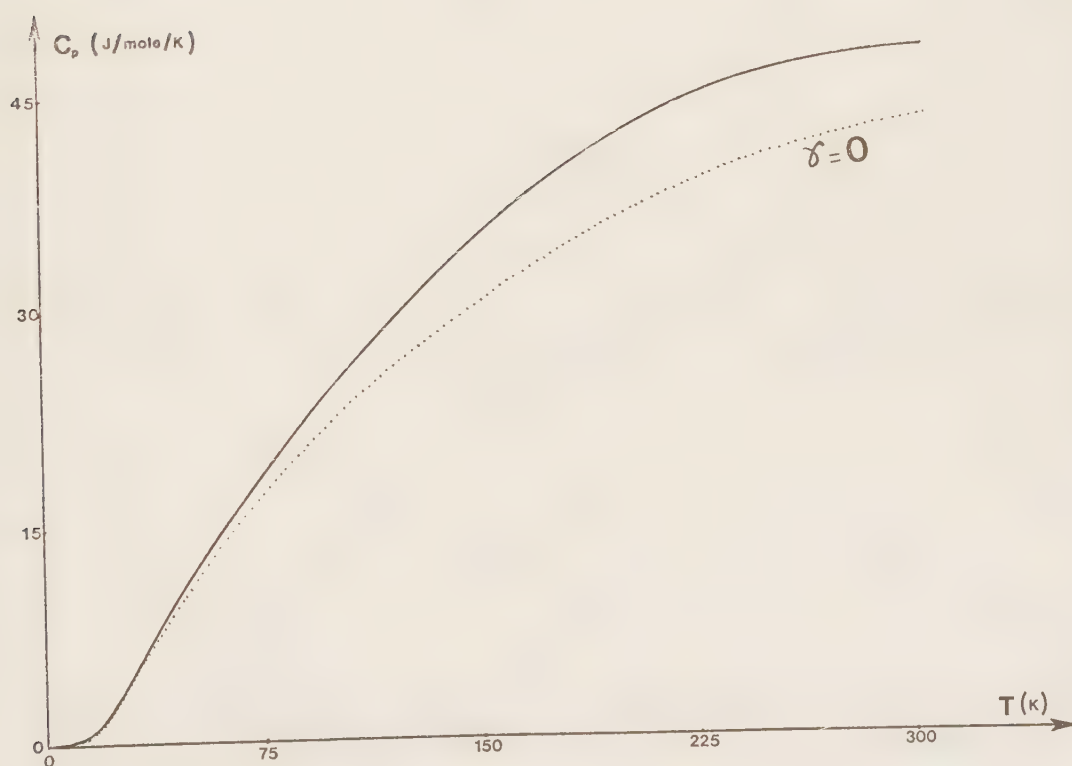


Figure 27 - Chaleur spécifique du carbonitride d'uranium $\text{UC}_{0.41}\text{N}_{0.59}$

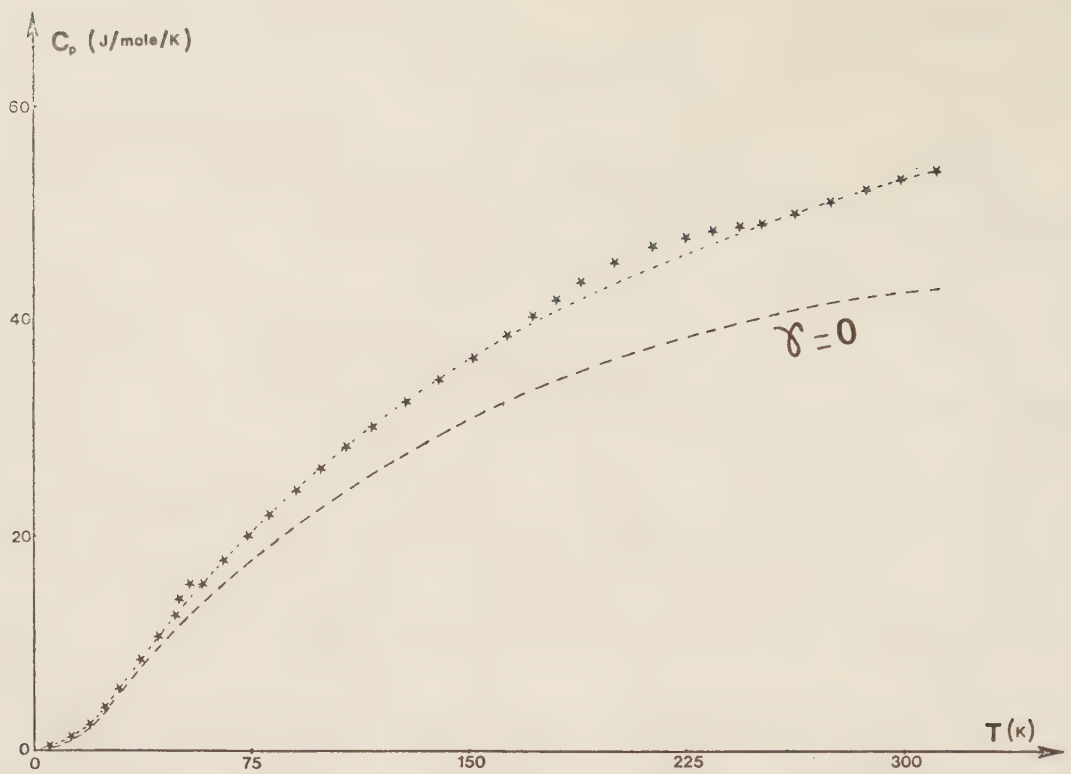


Figure 28 - Chaleur spécifique du carbonitride d'uranium $UC_{0.19}N_{0.81}$

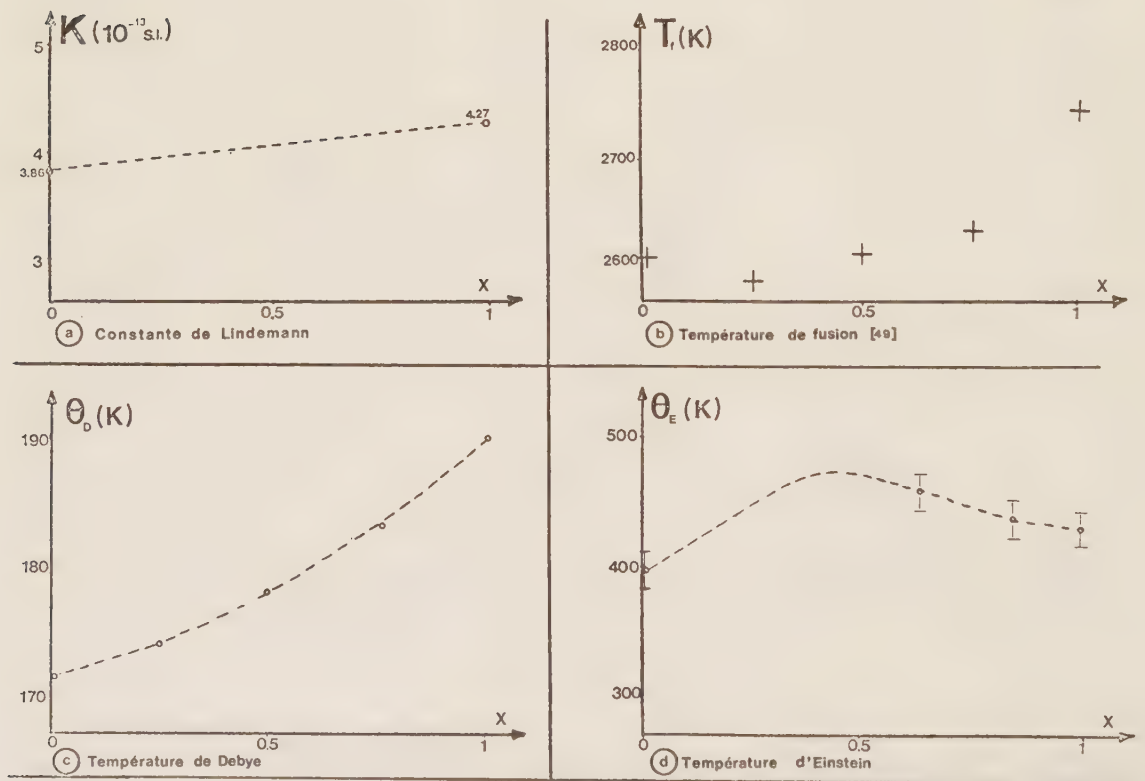


Figure 29 - Constantes caractéristiques de réseau des $U_xTh_{1-x}S$

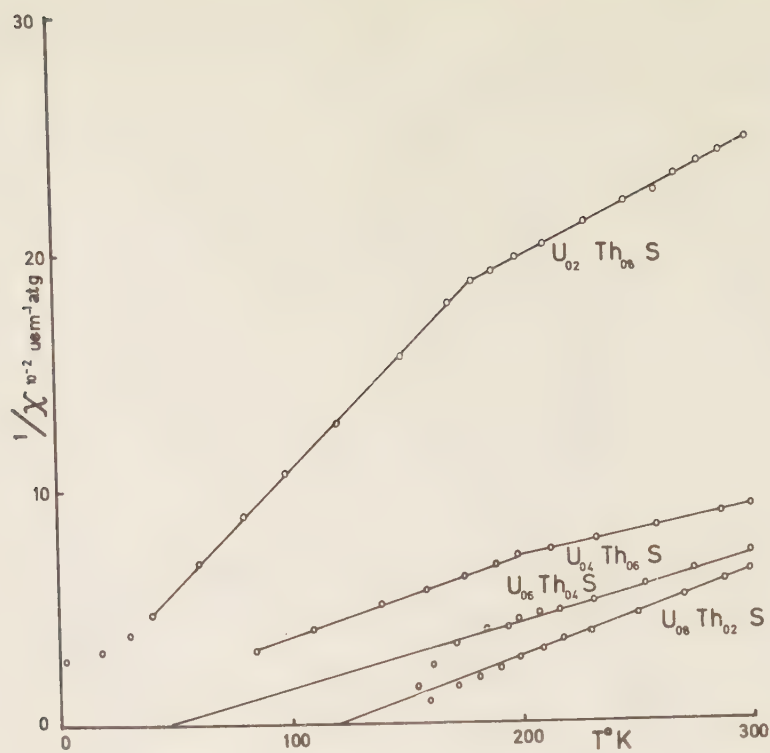


Figure 30 - Susceptibilité magnétique de quelques sulfures mixtes

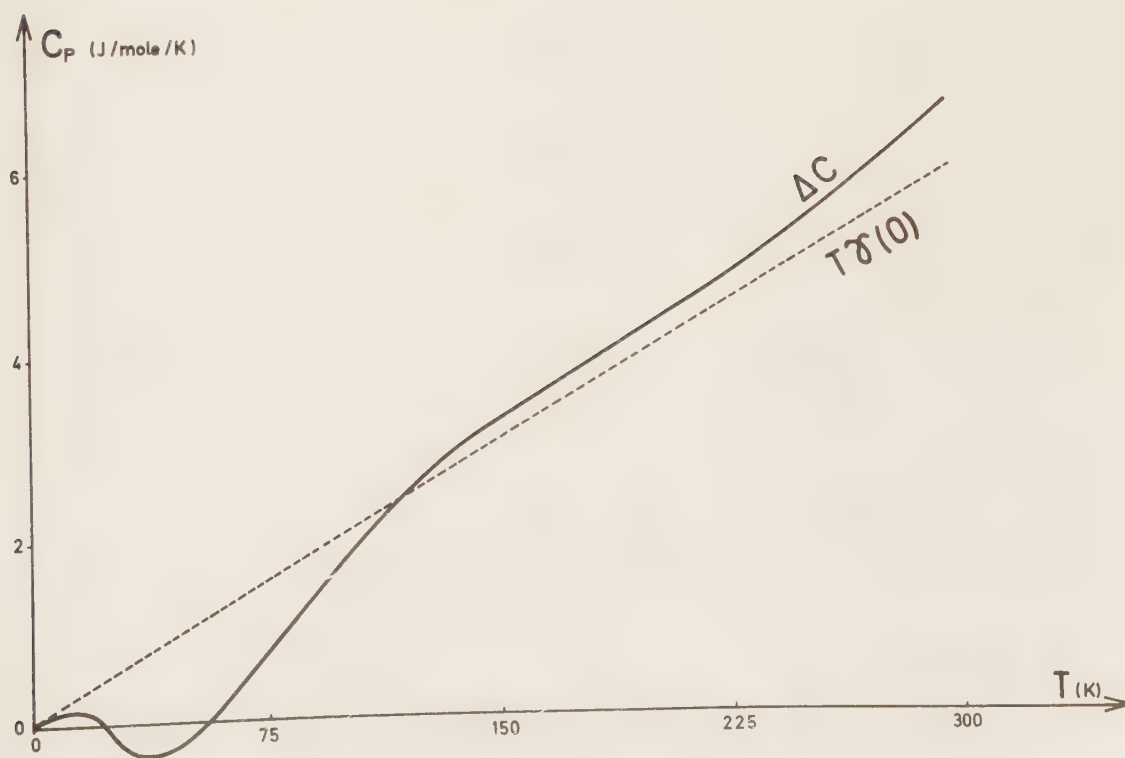


Figure 31 - Détermination de la chaleur spécifique électronique de UC

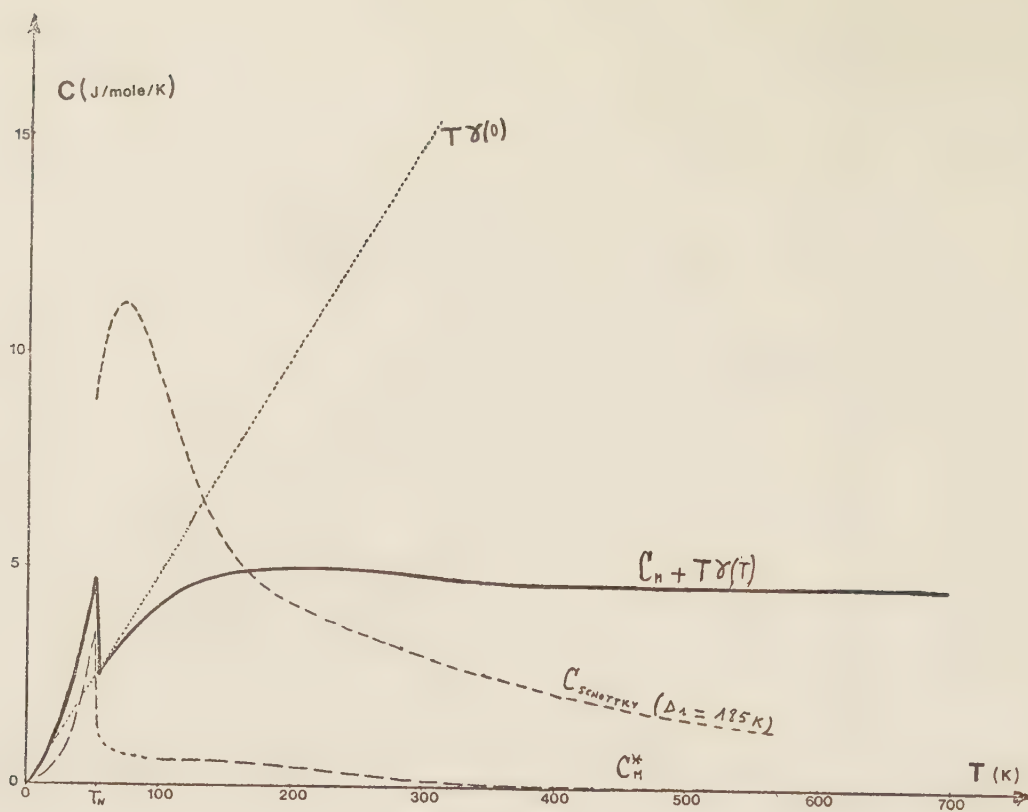


Figure 32 - Chaleur spécifique électronique et magnétique de UN

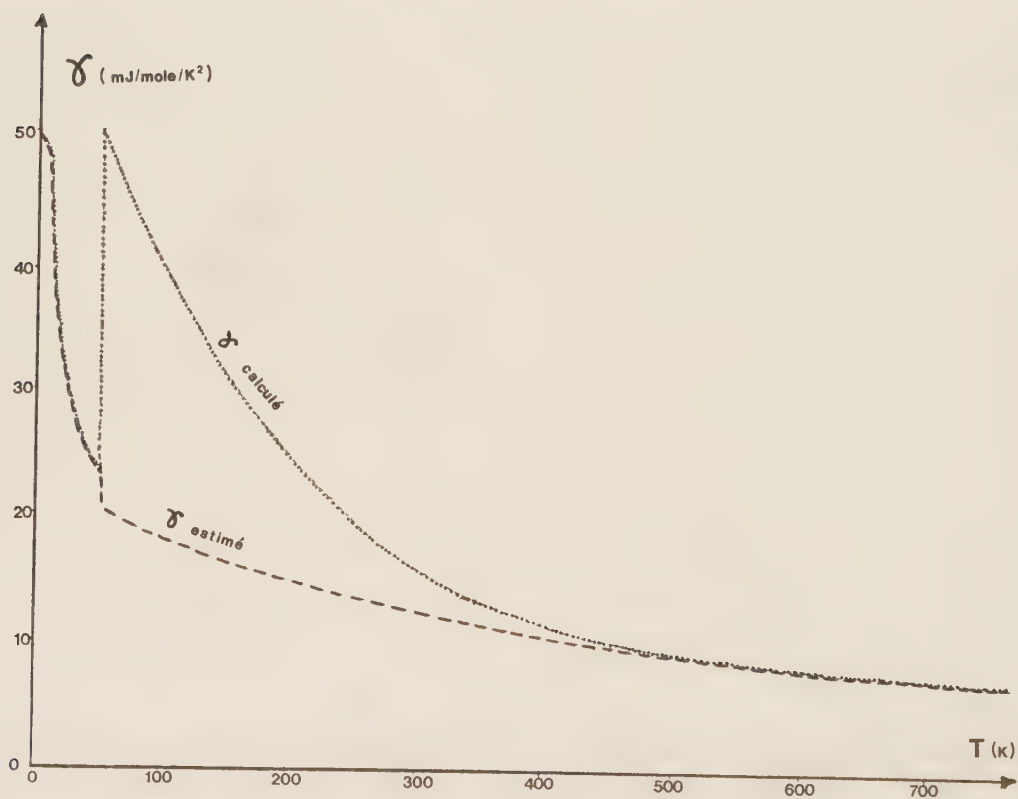


Figure 33 - Chaleur spécifique électronique de UN

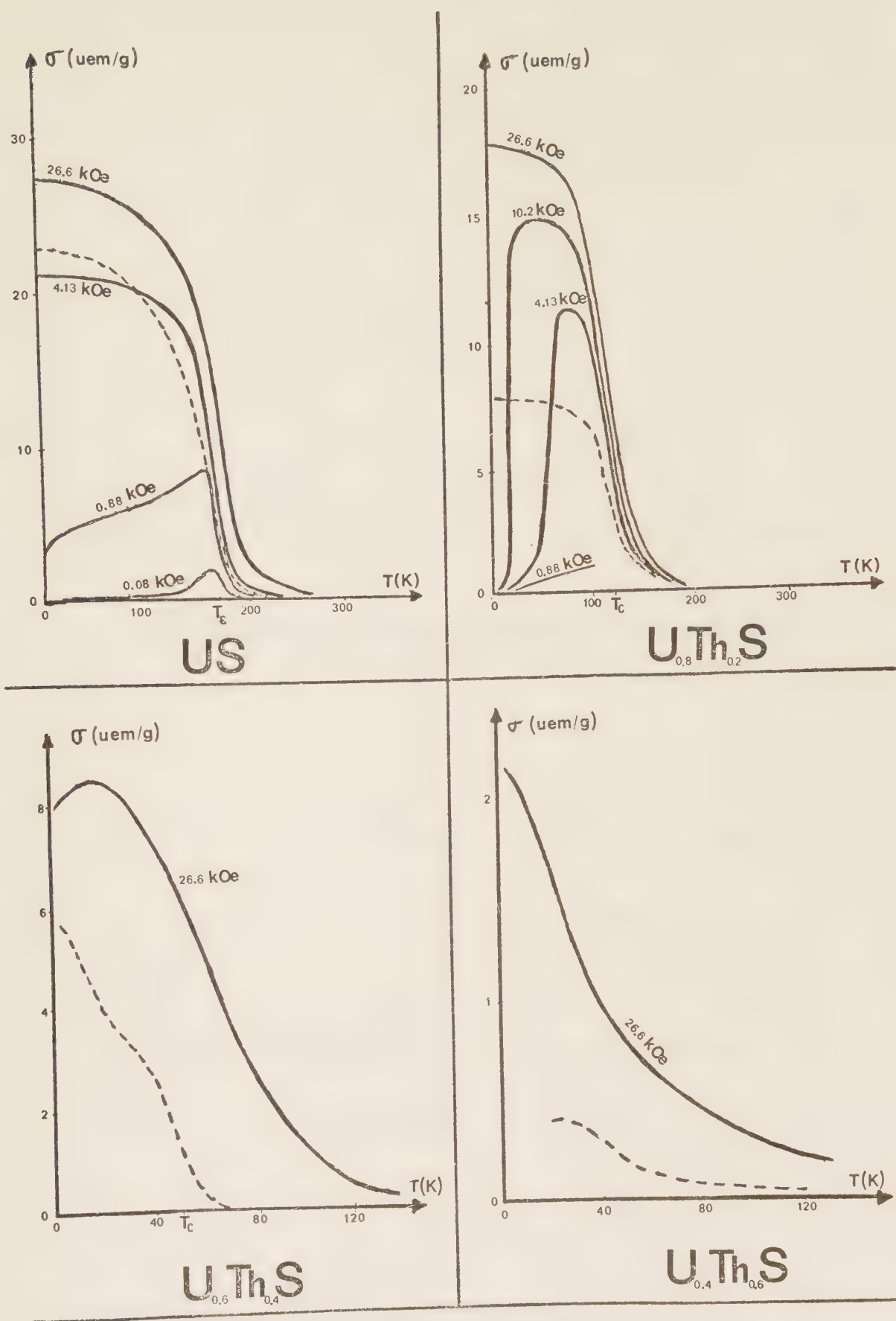


Figure 34 - Aimantation des $U_x Th_{1-x} S$ (en fonction de la température)
 - en pointillés : aimantation rémanente après refroidissement sous
 champ de 26 600 Oe

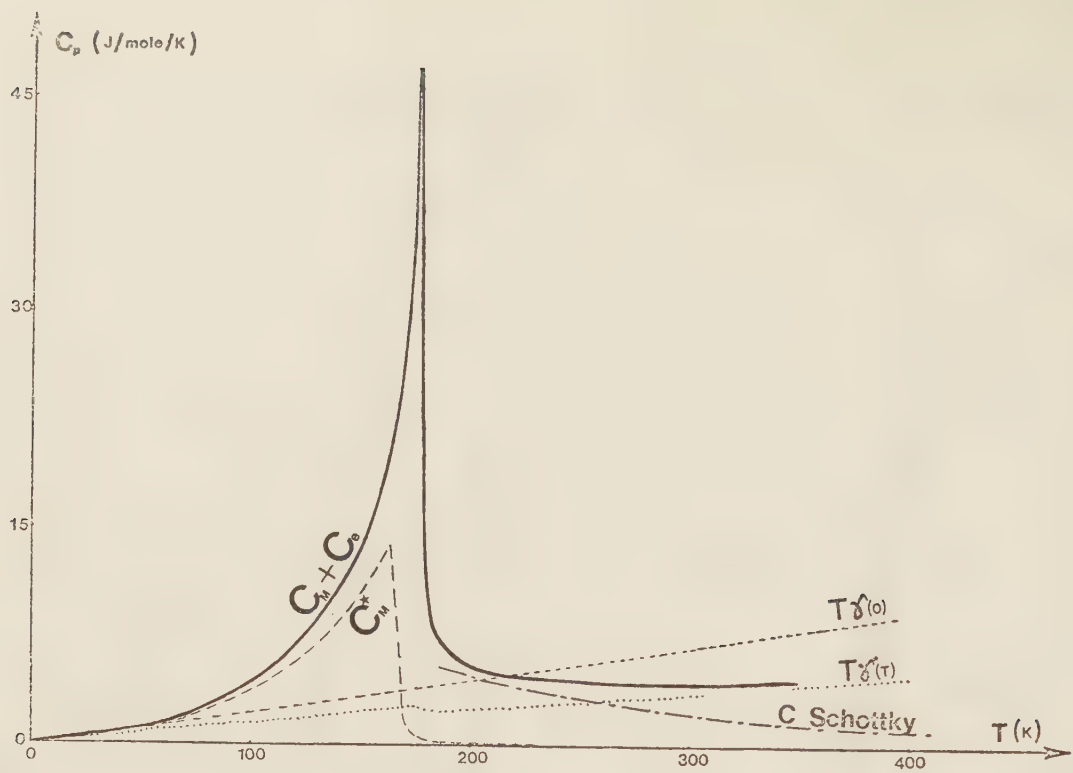


Figure 35 - Chaleur spécifique électronique et magnétique de US

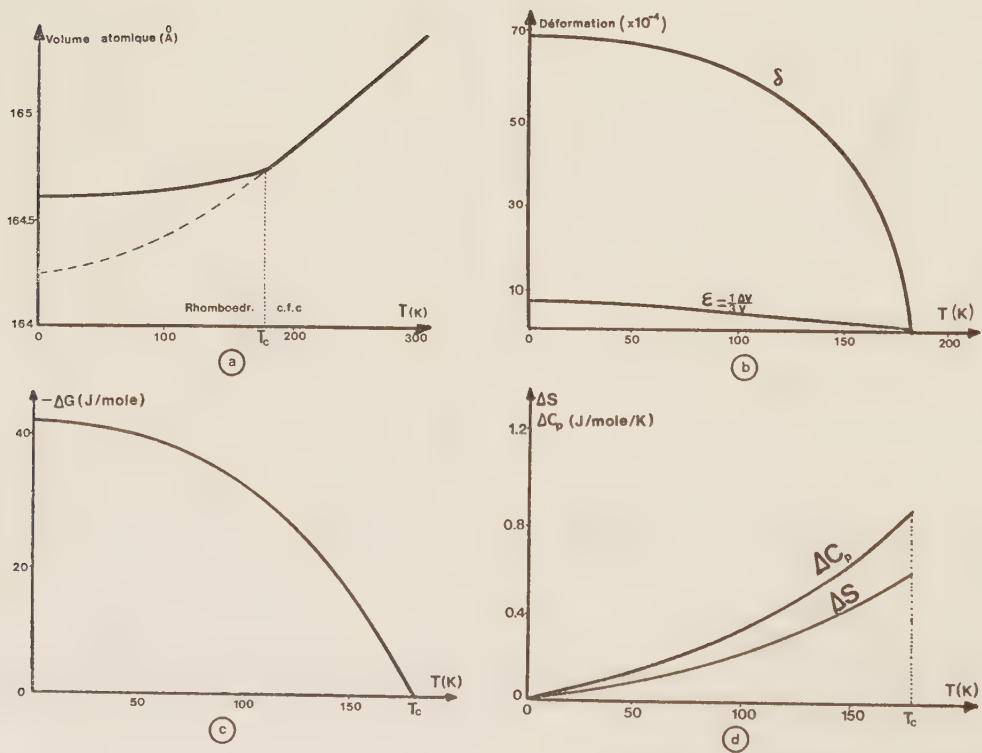


Figure 36 - Calcul des fonctions thermodynamiques traduisant la distortion rhomboédrique de US

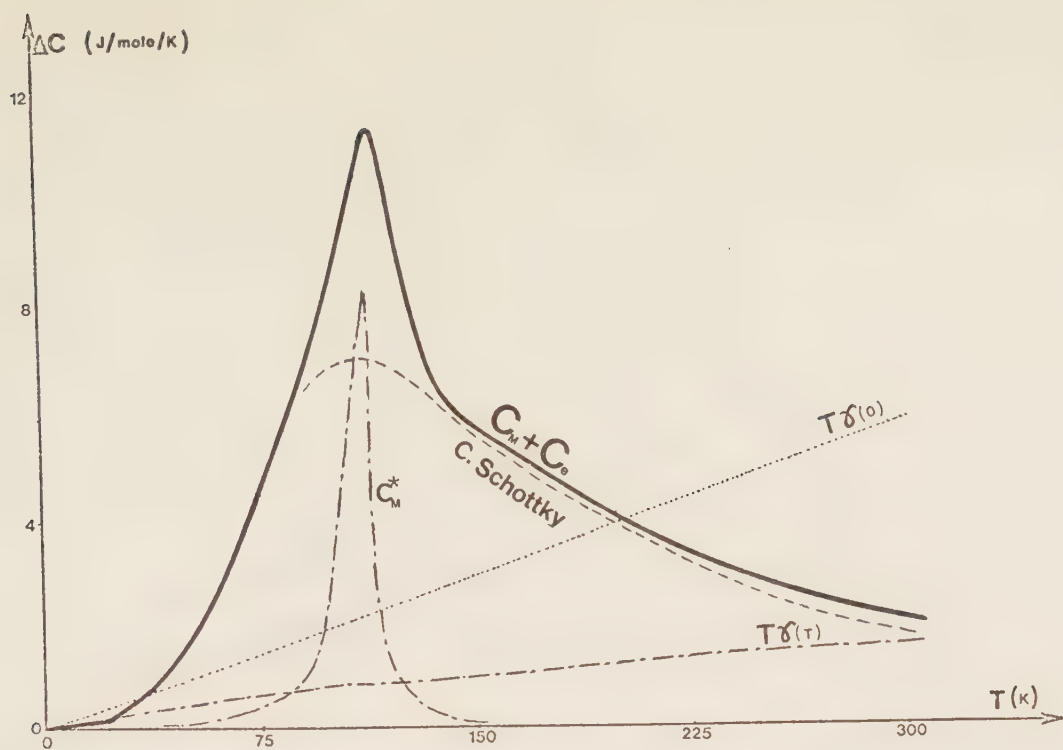


Figure 37 - Chaleur spécifique électronique et magnétique
du sulfure mixte $U_{0.82}Th_{0.18}S$

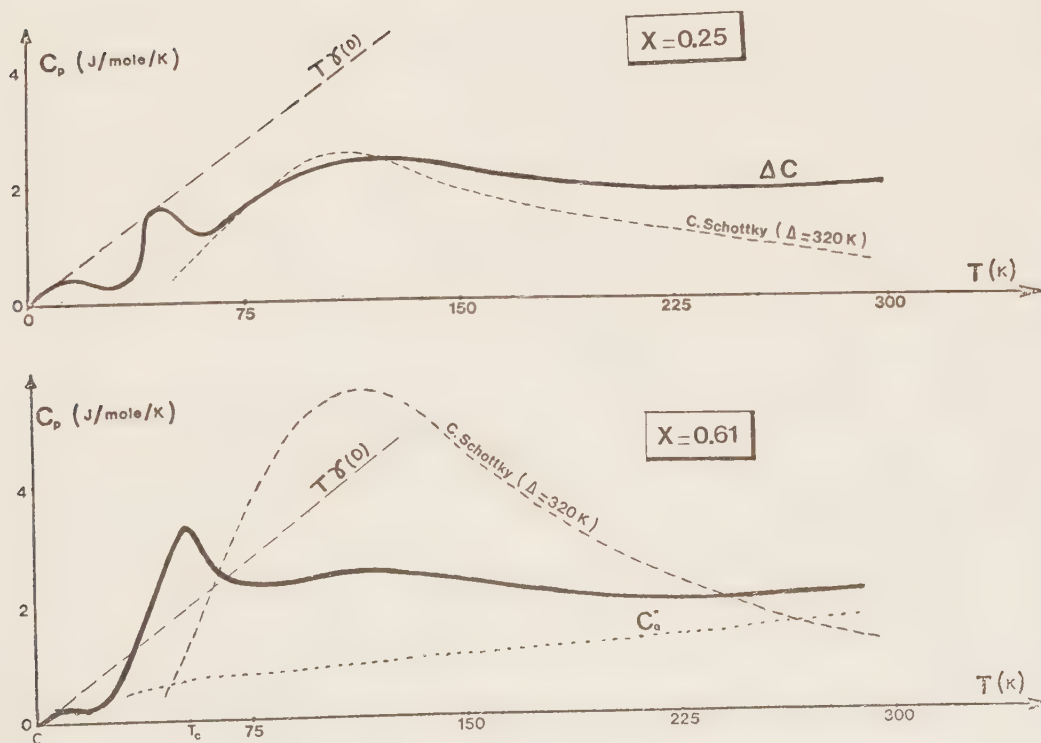


Figure 38 - Chaleur spécifique électronique et magnétique
des sulfures mixtes $U_{0.25}Th_{0.75}S$ et $U_{0.61}Th_{0.39}S$

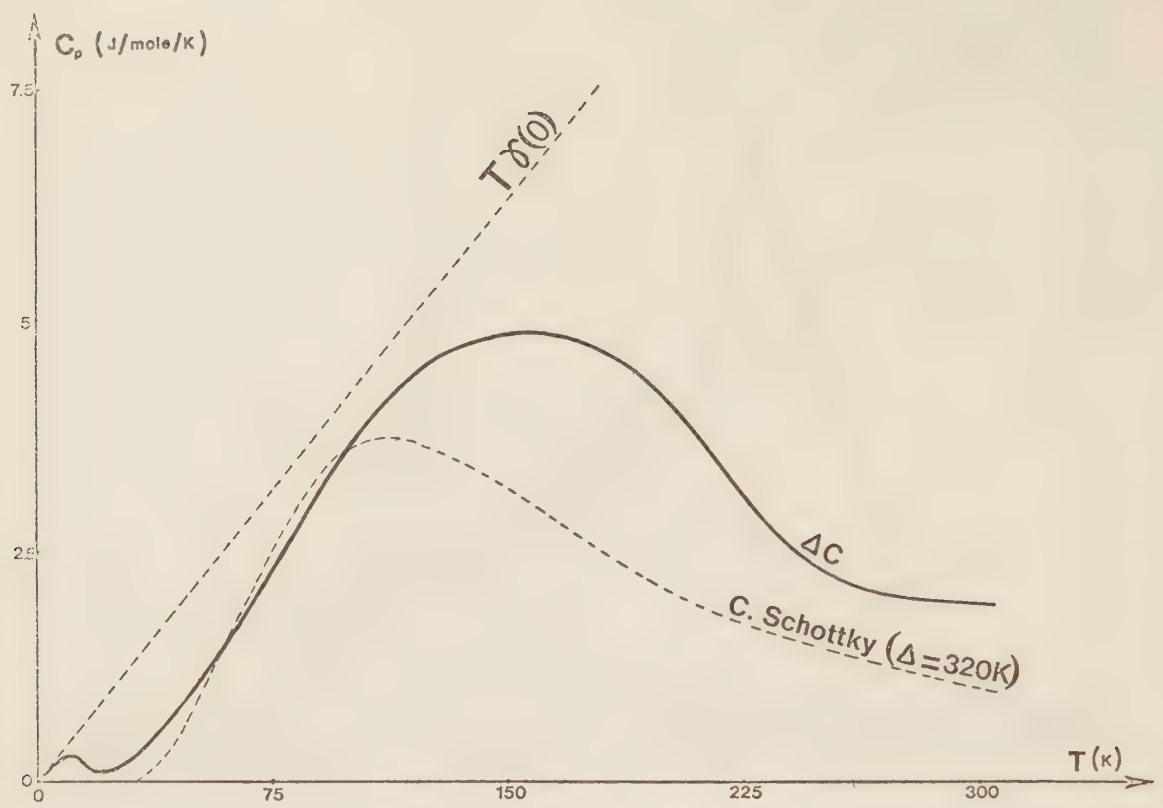


Figure 39 - Détermination de la chaleur spécifique électronique du sulfure mixte $x = 0,443$

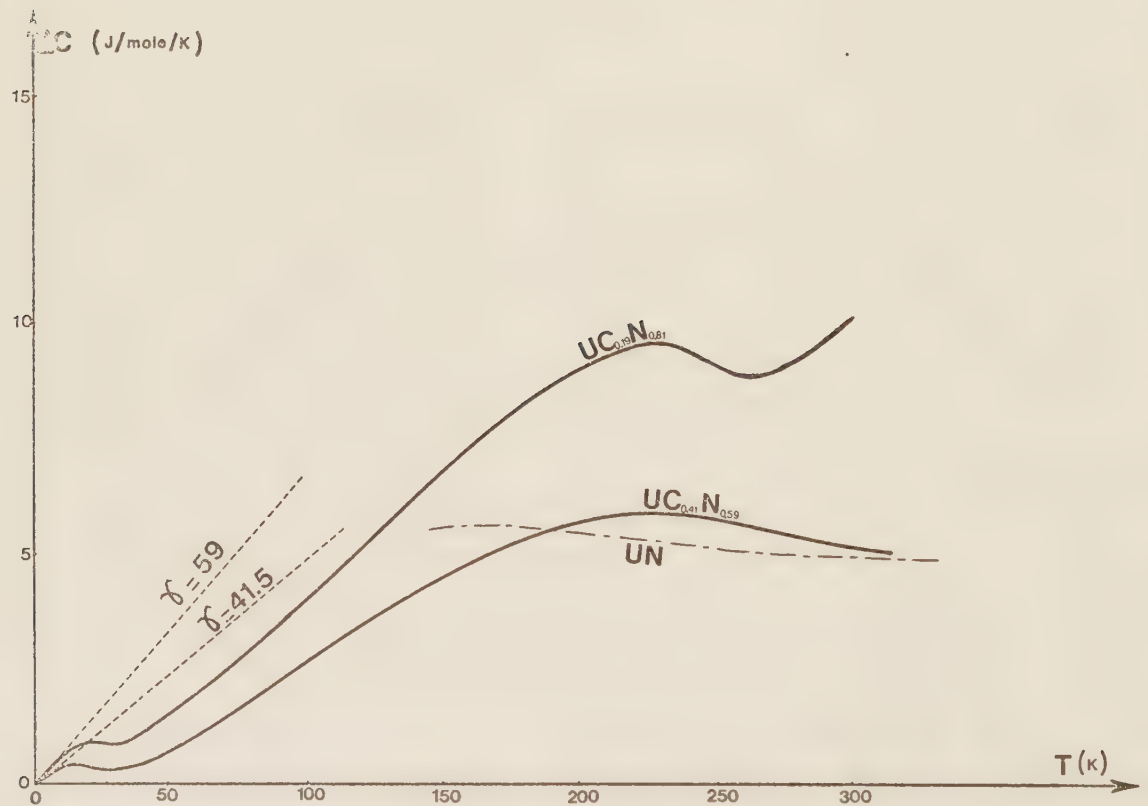


Figure 40 - Détermination de la chaleur spécifique électronique des carbonitrides d'uranium

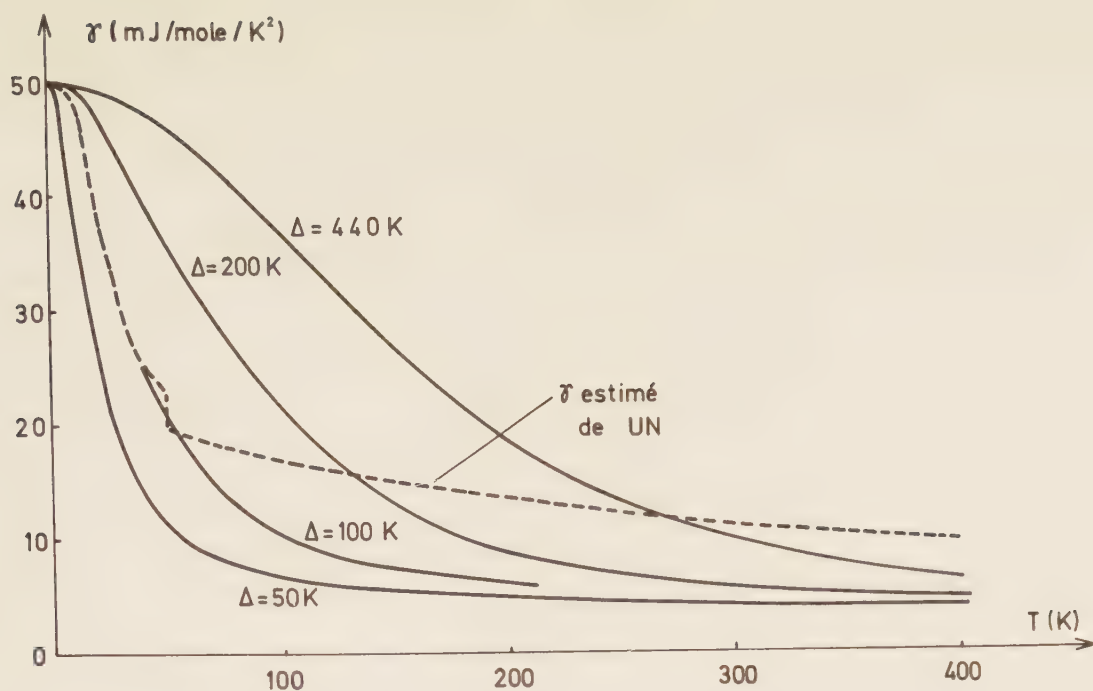


Figure 41 - Chaleur spécifique électronique d'une bande étroite parabolique de largeur superposée à une bande à densité d'états constante 0,66 états/eV

Vu et approuvé
NANCY, le 15 juin 1972
Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I
J.R. HELLUY

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J.R. HELLUY', written over a faint circular stamp or seal.

